



# **Estudio de la síntesis y reactividad de compuestos tetraméricos de paladio (II)**

**Estudio da síntesis e reactividade de  
compostos tetraméricos de paladio (II)**

**Study of the synthesis and reactivity of  
tetrameric compounds of palladium (II)**

Memoria de Trabajo de Fin de Máster en Ciencias,  
Tecnología y Gestión Ambiental presentada por  
**Jesús Rodríguez Fernández**

**A Coruña, 19 de junio de 2014**



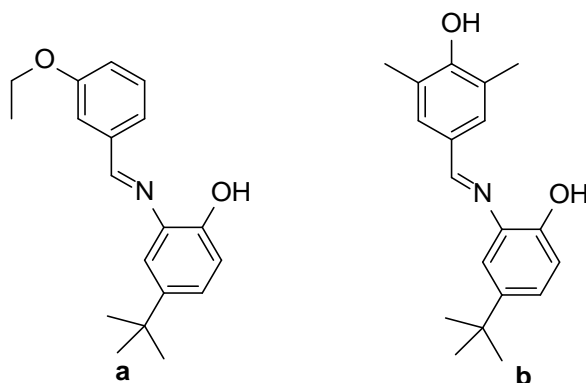
# ÍNDICE

<b>RESUMEN.</b>	<b>1</b>
<b>RESUMO.</b>	<b>2</b>
<b>SUMMARY.</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Definición de compuesto ciclometalado.</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Características de los compuestos ciclometalados</b>	<b>8</b>
1.2.1. Naturaleza del metal.	8
1.2.2. Naturaleza del ligando orgánico.	10
1.2.2.1. Naturaleza del átomo dador.	10
1.2.2.2. Naturaleza del carbono metalado.	11
1.2.2.3. Tamaño del anillo ciclometalado.	12
1.2.2.4. Denticidad del ligando.	12
<b>1.3. Síntesis de compuestos ciclometalados.</b>	<b>16</b>
1.3.1. Reacción de ciclometalación.	16
1.3.1.1. Condiciones de reacción.	18
<b>1.4. Reactividad de los compuestos ciclometalados.</b>	<b>19</b>
1.4.1. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y los coligandos.	20
<b>1.5. Aplicaciones.</b>	<b>23</b>
1.5.1. Química médica.	23
1.5.2. Síntesis orgánica.	24
1.5.3. Fotoquímica.	24
1.5.4. Metalmesógenos.	25
<b>2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.</b>	<b>29</b>
<b>3. EXPERIMENTAL.</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Disolventes y reactivos.</b>	<b>35</b>
3.1.1. Disolventes.	35
3.1.2. Reactivos.	35

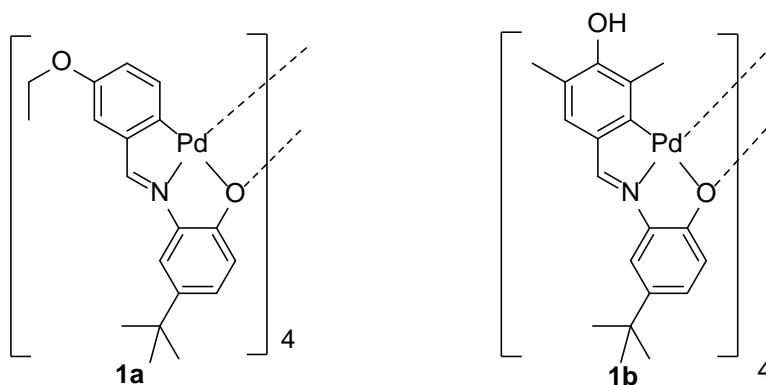
<b>3.2. Técnicas de caracterización.</b>	<b>36</b>
3.2.1. Espectroscopia de RMN.	36
3.2.2. Espectroscopia de IR.	36
3.2.3. Espectrometría de masas.	36
<b>3.3. Síntesis de los compuestos.</b>	<b>36</b>
3.3.1. Síntesis de los ligandos y sus compuestos derivados.	36
3.3.1.1. Síntesis de los ligandos.	36
3.3.1.2. Síntesis de compuestos ciclometalados derivados de los ligandos anteriores.	38
3.3.1.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.	40
<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	<b>47</b>
<b>4.1. Consideraciones generales.</b>	<b>47</b>
4.1.1. Espectroscopia de IR.	47
4.1.2. Espectroscopia de RMN.	48
4.1.2.1. Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ .	48
4.1.2.2. Espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ .	51
4.1.2.3. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ .	53
4.1.3. Espectrometría de masas.	54
<b>4.2. Ligandos a y b, y sus complejos derivados.</b>	<b>57</b>
4.2.1. Ligandos a y b.	57
4.2.2. Complejos tetranucleares [C,N,O] <b>1a</b> y <b>1b</b> .	60
4.2.3. Complejos dinucleares con difosfinas puente <b>2a</b> , <b>3a</b> y <b>4a</b> .	64
4.2.4. Complejo mononuclear con dppm terminal <b>5a</b> .	68
<b>5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.</b>	<b>73</b>
<b>6. ABREVIATURAS.</b>	<b>77</b>

## RESUMEN.

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis, caracterización estructural y estudio de la reactividad, de compuestos ciclometalados de paladio derivados de ligandos base de Schiff tridentados [C,N,O].



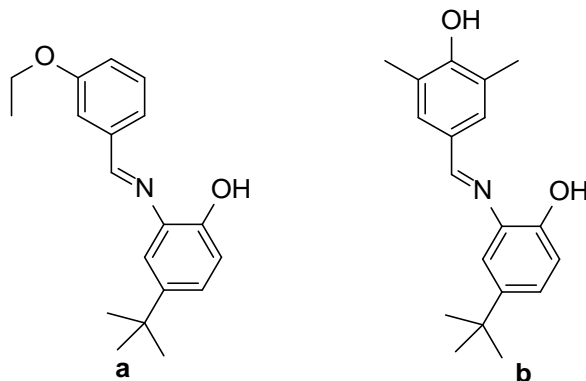
El tratamiento de dichos ligandos con acetato de paladio(II) condujo a la obtención de complejos ciclometalados **1a** y **1b**, en los que el ligando actúa como tridentado [C,N,O], formándose un anillo ciclometalado y un anillo de coordinación fusionados sobre el metal. La cuarta posición de coordinación del paladio está ocupada por un oxígeno fenolato de otra unidad ciclometalada, que se encuentra actuando como bidentado puente entre dos fragmentos ciclometalados, obteniéndose una especie tetrámerica que contiene un anillo  $\text{Pd}_4\text{O}_4$  y en el que los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos.



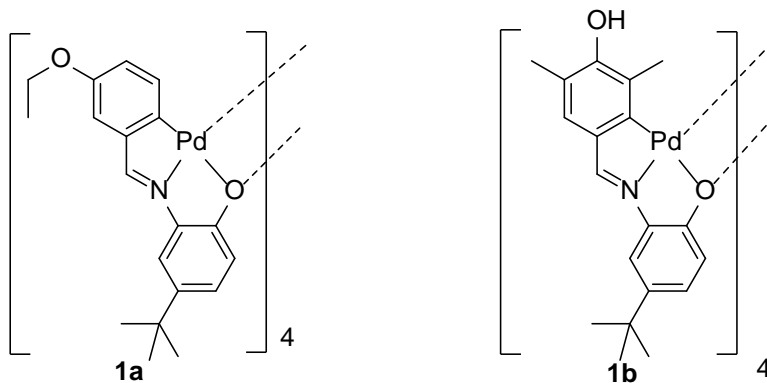
Se llevó a cabo también el estudio de la reactividad del compuesto ciclometalado **1a** frente a diversas difosfinas, y se pudo comprobar que se rompe el enlace  $\text{Pd-O}_{\text{puente}}$ , y entra la fosfina a formar parte de la esfera de coordinación del paladio. Además, en función de las condiciones de reacción empleadas, se pueden obtener especies monoméricas o diméricas.

## RESUMO.

O presente traballo céntrase no estudo da síntese, caracterización estrutural e estudo da reactividade, de compostos ciclometalados de paladio derivados de ligandos base de Schiff tridentados [C,N,O].



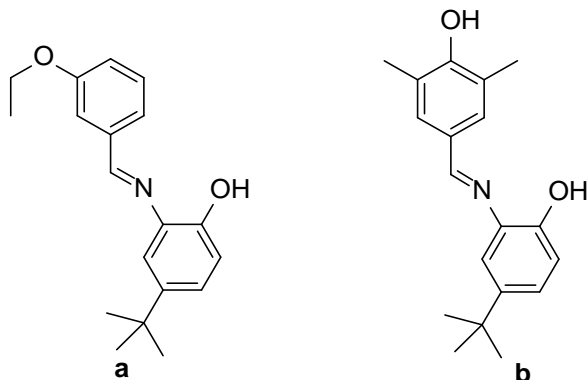
O tratamento de devanditos ligandos con acetato de paladio(II) conduciu á obtención de complexos ciclometalados **1a** e **1b**, nos que o ligando actúa como tridentado [C,N,O], formándose un anel ciclometalado e un anel de coordinación fusionados sobre o metal. A cuarta posición de coordinación do paladio está ocupada por un osíxeno fenolato doutra unidade ciclometalada, que se atopa actuando como bidentado ponte entre dous fragmentos ciclometalados, obténdose unha especie tetrámerica que contén un anel  $\text{Pd}_4\text{O}_4$  e no que os ligandos ciclometalados atópanse enfrontados dous a dous.



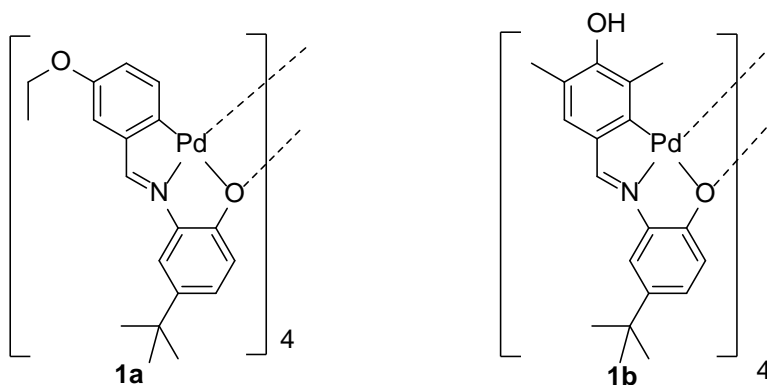
Levou-se a cabo tamén o estudo da reactividade do composto ciclometalado **1a** fronte a diversas difosfinas, e se puido comprobar que rompe a ligazón Pd-Opuente, e entra a fosfina a formar parte da esfera de coordinación do paladio. Ademais, en función das condicións de reacción empregadas, poden obterse especies monoméricas ou diméricas.

## SUMMARY.

The present study is dedicated to the synthesis, structural characterization and reactivity, of palladium cyclometallated compounds derived of tridentate [C,N,O] Schiff base ligands.



Treatment of these ligands with palladium(II) acetate gave the cyclometallated complexes **1a** and **1b**, in which the ligand acts as tridentate [C,N,O], forming a cyclometallated ring and a coordination ring fused at the metal. The fourth position of coordination about the palladium atom is occupied by a phenolate oxygen from another cyclometallated moiety, which is acting as bidentate bridging ligand between two cyclometallated fragments. The overall complex presents a tetrameric structure, with a  $\text{Pd}_4\text{O}_4$  core in which two cyclometallated units are parallel and perpendicular to the remaining two.



The reactivity of cyclometallated complex **1a** with several diphosphine ligands is also reported and causes the breakage of the Pd-Obridging bond after coordination of one phosphorus atom to the palladium atom. Monomeric or dimeric compounds can be obtained depending on the reaction conditions used.





# **1. INTRODUCCIÓN**



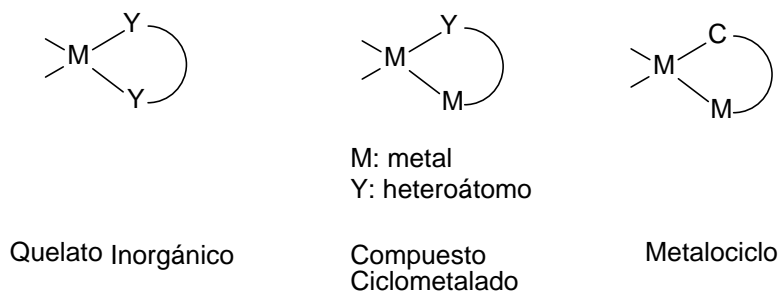
## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. DEFINICIÓN DE COMPUESTO CICLOMETALADO.

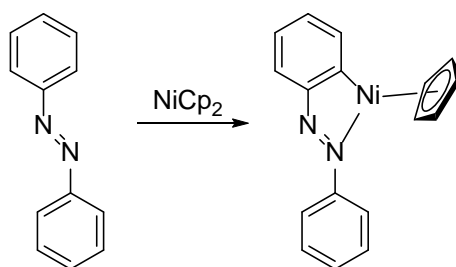
Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen, al menos, un enlace directo metal-carbono con un ligando orgánico. Dentro de los ligandos orgánicos podemos encontrar una gran variedad de especies, desde alcanos o alquenos, pasando por los carbonilos, hasta los compuestos aromáticos o heterocíclicos.

Existe una gran variedad de compuestos organometálicos, dentro de los cuales nos encontramos los compuestos ciclometalados, en los que un ligando orgánico se encuentra unido a un átomo metálico, generalmente de transición, a través de un enlace covalente dativo con un heteroátomo, y un enlace  $\sigma$  con un átomo de carbono formando un anillo quelato.

Estas especies se distinguen de los quelatos inorgánicos al carecer estos de un enlace  $\sigma$  metal-carbono y, estar compuestos únicamente, por ligandos unidos al metal por dos o más enlaces coordinados. Sin embargo, tampoco son metalociclos del tipo C-M-C debido a que, en este caso, no tienen un enlace covalente coordinado sino que la unión se realiza a través de dos enlaces  $\sigma$  metal-carbono.



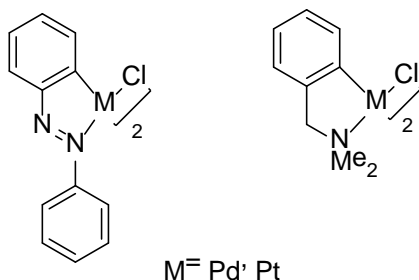
En 1963, Kleinman y Dubeck obtuvieron el primer compuesto ciclometalado conocido a partir de azobenceno y niqueloceno<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> J.P. Kleinman y M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1544.

## INTRODUCCIÓN

Posteriormente, Cope *et al.* obtuvieron complejos diméricos ciclometalados con ligandos cloro puente derivados del azobenceno<sup>2</sup> y de N,N-dimetilbencilamina<sup>3</sup>:



Como se puede observar en las estructuras anteriores, la coordinación del ligando orgánico al metal se producía en la posición *orto* del anillo aromático, por lo que se empezó a utilizar el término “*orto*-metalación”<sup>1</sup>, que se sustituyó por “ciclometalación”<sup>4</sup> cuando se observó que la reacción podía tener lugar sobre carbonos no aromáticos.

## 1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

### 1.2.1. Naturaleza del metal.

Aunque se encuentra una gran variedad de compuestos ciclometalados con diferentes centros metálicos, los más comunes son los que presentan unas configuraciones electrónicas  $d^6$  y  $d^8$ <sup>5-9</sup>, que coinciden con los átomos pertenecientes a los grupos de transición 6,7,8,9 y 10.

$d^6$ : Mn(I), Re(I), Fe(II), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III).

$d^8$ : Co(I), Rh(I), Ir(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II).

<sup>2</sup> A.C. Cope y R.W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3272.

<sup>3</sup> A.C. Cope y E.C. Friederich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 909.

<sup>4</sup> S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1215.

<sup>5</sup> O. Crespo, B. Eguillor, M. Esteruelas, I. Fernández, J. García-Raboso, M. Gómez-Gallego, M. Martín-Ortiz, M. Oliván, M. A. Sierra, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5328.

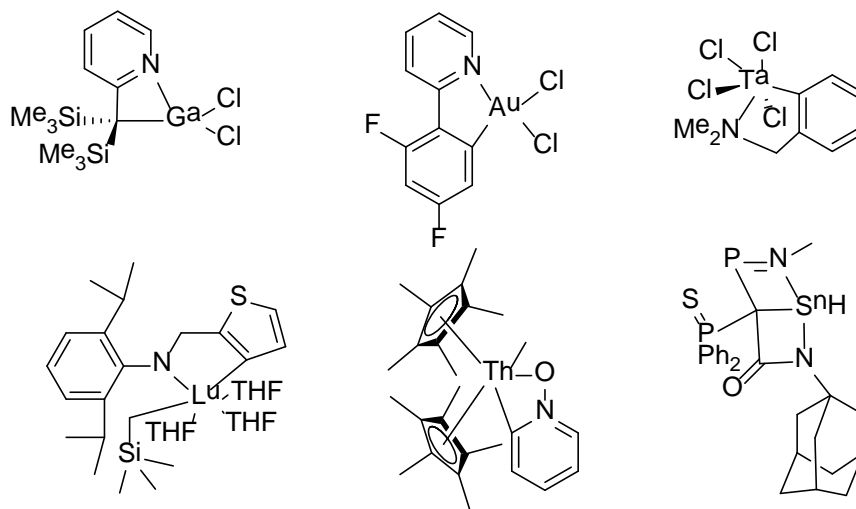
<sup>6</sup> Chang-Jiang Yao, Ren-Hui Zheng, Qiang Shi, Yu-Wu Ahong, Jiannian Yao, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 5680.

<sup>7</sup> Elumalai Kumaran, Weng Kee Leong, *Organometallics*, **2012**, 31, 4849.

<sup>8</sup> E. C. Volve, D. R. Manke, E. R. Bartholomew, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Organometallics*, **2010**, 29, 6642.

<sup>9</sup> E. Baranoff, B. Curchod, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 215.

No obstante, a pesar de que estos son los más abundantes, no son los únicos, y se conocen complejos ciclometalados de los demás grupos de transición<sup>8-12</sup> así como de elementos de transición interna<sup>13-15</sup> y de los grupos principales<sup>16-18</sup>.



De todos los metales, uno de los más estudiados es el paladio. Esto se debe a la gran variedad de aplicaciones que presentan los compuestos ciclometalados derivados de dicho metal, como por ejemplo catalizadores en multitud de reacciones como activación de enlaces C-H, reacciones de acoplamiento cruzado u oxidación de hidrocarburos. Cabe destacar que en el año 2010 le fue otorgado el premio Nobel de Química a Heck, Suzuki y Negishi por el estudio de las mencionadas aplicaciones.

Aunque el paladio presenta diversos estados de oxidación (0, I, II, III, IV), en la mayoría de los complejos se encuentra en estado de oxidación Pd(0) y Pd(II)<sup>19</sup>.

- <sup>10</sup> M. Galajov, A. Galindo, C. García, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Parra, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8399.
- <sup>11</sup> J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5430.
- <sup>12</sup> K. A. Frazier, R. D. Froese, Y. He, J. Klosin, C. N. Theriault, P. C. Vosejpka, Z. Zhou, *Organometallics*, **2011**, 30, 3318.
- <sup>13</sup> R. Jiao, M. Xue, X. Shen, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1448.
- <sup>14</sup> D. Wang, D. Cui, W. Miao, S. Li, B. Huang, *Dalton Trans.*, **2007**, 4576.
- <sup>15</sup> J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.
- <sup>16</sup> J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1338.
- <sup>17</sup> A. Beleaga, V.R. Bojan, A. Pöllnitz, C. I. Rat, C. Silvestru, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8830.
- <sup>18</sup> N. C. Breit, T. Ancelet, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics*, **2011**, 30, 6150.
- <sup>19</sup> K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.*, **2009**, 3854.

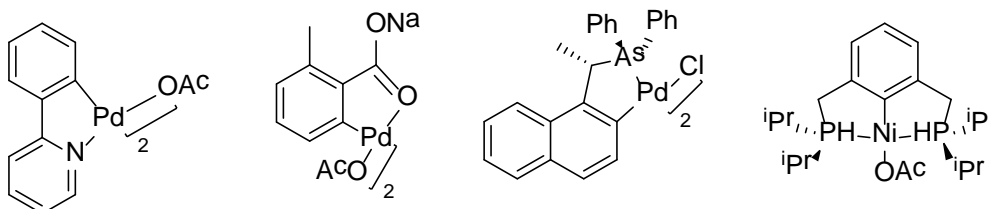
## INTRODUCCIÓN

### 1.2.2. Naturaleza del ligando orgánico.

Para diseñar el ligando orgánico es necesario tener en cuenta una serie de consideraciones previas como son la naturaleza del átomo dador, la naturaleza del carbono metalado, el tamaño del anillo ciclometalado o la denticidad que tendrá el mismo.

#### 1.2.2.1. Naturaleza del átomo dador.

Los átomos dadores más habituales pertenecen a los grupos 15 y 16 de la tabla periódica. De entre todos ellos, el más empleado es el nitrógeno, como por ejemplo en aminas terciarias<sup>20</sup>, piridina<sup>21</sup>, azobenceno<sup>22</sup> y sobre todo iminas<sup>23</sup>, estas últimas debido a que dan lugar a compuestos ciclometalados de manera sencilla y con rendimientos bastante elevados. Otros ligandos muy usados son aquellos que contienen como átomo dador el fósforo<sup>24,25</sup> pero, al bajar en el grupo es más complicado generar compuestos ciclometalados y que estos sean estables por lo que se conocen relativamente pocos ejemplos con arsénico<sup>26</sup> y antimonio<sup>27</sup>.



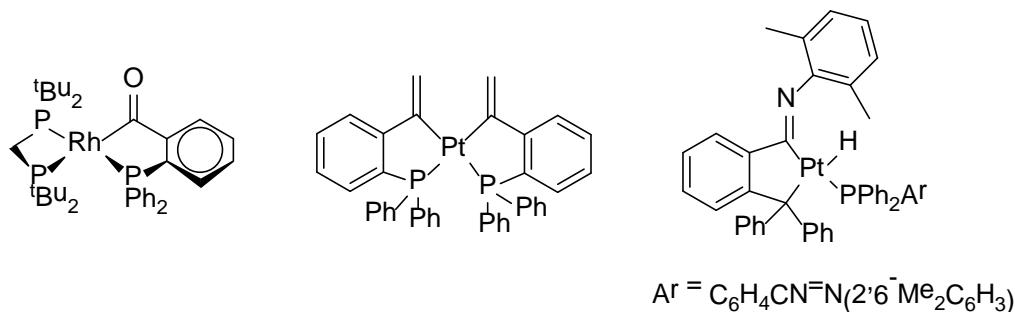
Esta disminución en la estabilidad de los complejos a medida que los átomos dadores son más pesados se aprecia también en el grupo 16 (oxígeno<sup>28</sup>, azufre<sup>29</sup>, selenio<sup>30</sup>). Probablemente este comportamiento se deba a que, cuando descendemos en los grupos, los orbitales que alojan a los electrones de los pares no enlazantes del heteroátomo va aumentando de tamaño y haciéndose más difusos, por lo tanto, el heteroátomo se comportan como peor base de Lewis, disminuyendo la estabilidad del complejo formado.

- 
- <sup>20</sup> K. Chen, S. A. Pullakart, M. Ma, Y. Li, P-H Leung, Dalton Trans., 2012, 41, 5391.  
<sup>21</sup> D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. Klein, T. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17050.  
<sup>22</sup> O. A. Blackburn, B. J. Coe, M. Helliwell, Organometallics, 2011, 30, 4910.  
<sup>23</sup> A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Ruiz, M. Merino, D. Vázquez-García, J. M. Vila, J. J. Fernández, Organometallics, 2011, 30, 386.  
<sup>24</sup> V. A. Stepanova, L. M. Egan, L. Stahl, I. P. Smoliakova, J. Organomet. Chem., 2011, 696, 3162.  
<sup>25</sup> L. M. Martínez-Prieto, C. Melero, D. del Río, P. Palma, J. Cámpora, E. Álvarez, Organometallics, 2012, 31, 1425.  
<sup>26</sup> J. Kok-Peng, G-K Tan, J. J. Vittal, P-H Leung, Inorg. Chem., 2003, 42, 7674.  
<sup>27</sup> M. A. Bennet, D. L. Milner, J. Am. Chem. Soc., 1969, 6983.  
<sup>28</sup> R. Giri, J-Q Yu, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 14082.  
<sup>29</sup> M. Hirano, S. Tatesawa, M. Yabukami, Y. Ishihara, Y. Hara, N. Komine, S. Koyima, Organometallics, 2011, 30, 5110.  
<sup>30</sup> J. Spencer, D. P. Sarta, J. Dupont, A. L. Monteiro, V. I. Reis, M. P. Stracke, F. Rominger, I. M. McDonald, Organometallics, 2005, 24, 5665.

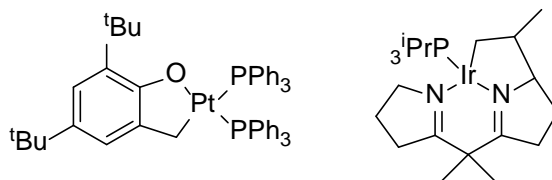
## 1.2.2.2. Naturaleza del carbono metalado.

En la gran mayoría de los compuestos ciclometalados el carbono presenta una hibridación  $sp^2$  y suele formar parte de un anillo aromático. Esto es debido a que la fortaleza de los enlaces  $Pd-Csp^2$  en comparación con los  $Pd-Csp^3$  es mayor, tal como se demuestra experimentalmente<sup>31, 32</sup>.

También existen compuestos en los que el átomo de carbono metalado presenta hibridación  $sp^2$  sin que este forme parte de un anillo aromático. Es el caso de los grupos olefínicos<sup>33</sup>, carbonílicos<sup>34,35</sup> o imímicos<sup>35</sup>.



Los complejos en el que átomo de carbono presenta hibridación  $sp^3$  son menos comunes, siendo más sencilla la activación de enlaces C-H  $sp^3$  bencílicos o en  $\alpha$  a heteroátomos que la de carbonos alquílicos, debido a que el enlace C-H en el primer caso es más débil<sup>36,37</sup>.



<sup>31</sup> P. L. Alsters, P. F. Engel, M. P. Hogerheide, M. Copijn, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1993**, 12, 1831.

<sup>32</sup> W. D. Jones, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4475.

<sup>33</sup> J. Chen, C. Shin, H. H-Y Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics*, 2012, 31, 1817.

<sup>34</sup> A. B. Chaplín, J. F. Hooper, A. S. Weller, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4885.

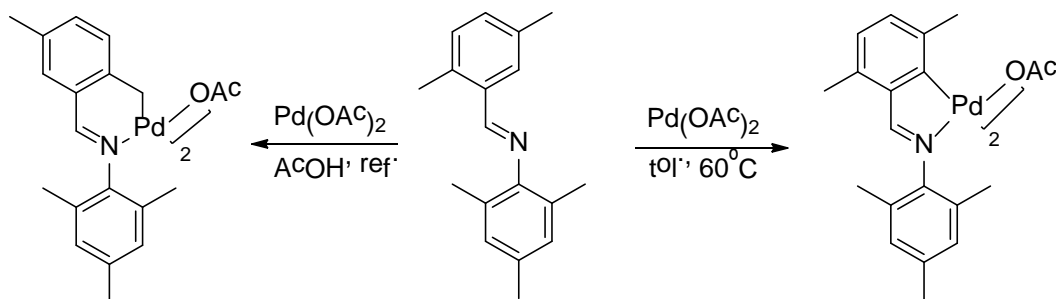
<sup>35</sup> T. F. Vaughan, D. J. Koedyk, J. L. Spencer, *Organometallics*, **2011**, 30, 5170.

<sup>36</sup> N. Nakata, N. Furukawa, T. Toda, A. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5784.

<sup>37</sup> M. R. Castillo, M. Martín, J. M. Fraile, J. A. Mayoral, E. Sola, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3240.

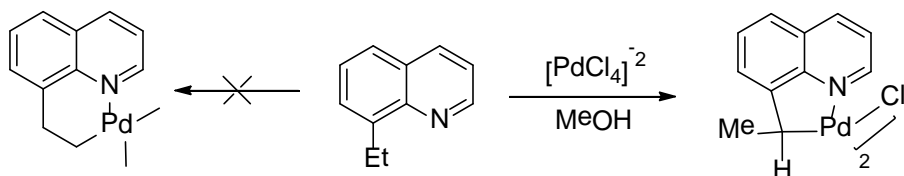
## INTRODUCCIÓN

Por lo tanto, se observa que la tendencia a la metalación disminuye en el sentido  $C_{\text{aromático}} > C_{\text{olefínico}} > C_{\text{saturado}}$ , aun así, modificando las condiciones de reacción o empleando un agente metalante adecuado, es posible activar preferentemente un enlace  $Csp^3-H$ <sup>38,39</sup> en lugar de uno  $Csp^2-H$ .



### 1.2.2.3. Tamaño del anillo ciclometalado.

Los complejos ciclometalados más abundantes son aquellos que forman anillos de cinco miembros, debido a su elevada estabilidad<sup>40</sup>. Así por ejemplo, a pesar de que un carbono primario se metala antes que uno secundario<sup>41</sup>, la 8-etilquinolina reacciona con el tetracloropalladato de litio para dar un compuesto de cinco miembros y no de seis, es decir, el carbono que reacciona es el secundario y no el primario.



### 1.2.2.4. Denticidad del ligando.

El ligando orgánico debe coordinarse al menos por un átomo de carbono y un heteroátomo para formar el correspondiente derivado ciclometalado. Se trataría pues de un ligando bidentado [C,E]. Sin embargo, es posible que en su estructura presente varios átomos dadores por lo que podría comportarse como polidentado. Existe una clasificación para este tipo de ligandos en función de las posiciones relativas de los átomos dadores y de los átomos de carbono metalados.

<sup>38</sup> D. J. Cárdenas, A. M. Echevarren, A. Vegas, *Organometallics*, **1994**, 13, 882.

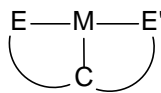
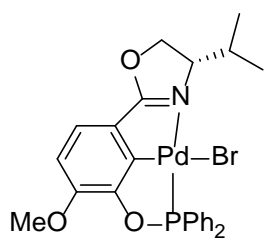
<sup>39</sup> D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vola, J. J. Fernández, *Organometallics*, **2010**, 29, 3303.

<sup>40</sup> A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manssero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2000**, 19, 4295.

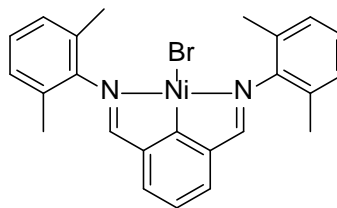
<sup>41</sup> A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 117.



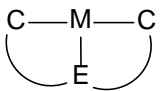
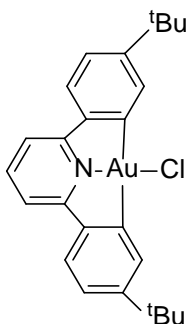
Ligandos tridentados [E,C,E']<sup>42,43</sup>.



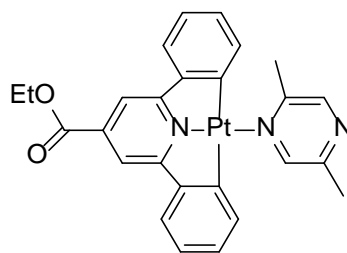
M: Átomo Metálico  
E,E': Heteroátomos



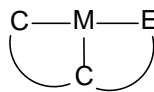
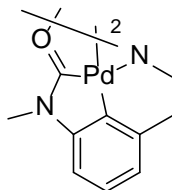
Ligandos tridentados [C,E,C]<sup>44,45</sup>.



M: Átomo Metálico  
E: Heteroátomos

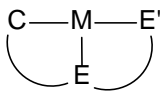


Ligandos tridentados [C,C,E]<sup>46</sup>.



M: Átomo Metálico  
E: Heteroátomos

Ligandos tridentados [C,E,E'].



M: Átomo Metálico  
E,E': Heteroátomos

En el presente trabajo, los ligandos orgánicos empleados son de éste último tipo, más concretamente ligandos tridentados [C,N,O], que reaccionan con sales de Pd(II) para dar complejos con un anillo quelato de coordinación y un anillo ciclometalado unidos al metal.

<sup>42</sup> J. Zhang, W. Gao, X. Lang, Q. Wu, L. Zhang, Y. Mu, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9639.

<sup>43</sup> B-S. Zhang, W. Wang, D-D. Shao, X-Q. Hao, J-F. Gong, M-P. Song, *Organometallics*, **2010**, 29, 2579.

<sup>44</sup> S. Fuertes, C.H. Woodall, P. R. Raithby, V. Silicia, *Organometallics*, **2012**, 31, 4228.

<sup>45</sup> D-A. Rosca, A. A. Smith, M. Bochmann, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7247.

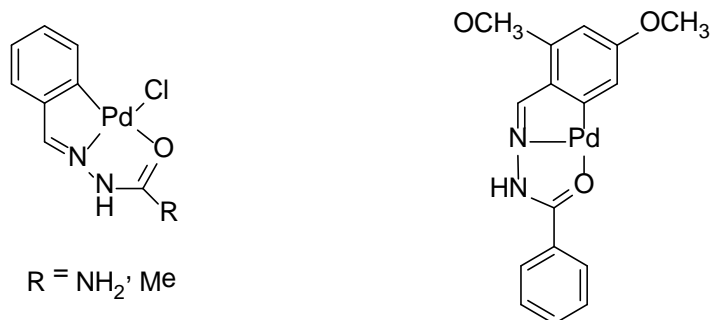
<sup>46</sup> D. Solé, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Trans.*, **2007**, 4286.

## INTRODUCCIÓN

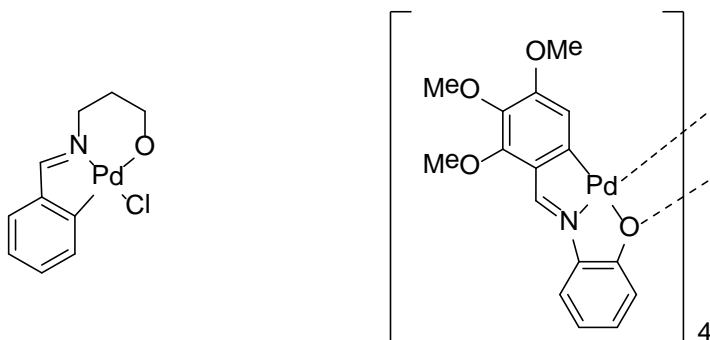
### Complejos derivados de ligandos [C,N,O].

Los compuestos derivados de ligandos [C,N,O] son relativamente escasos y pueden clasificarse, principalmente, en dos grupos:

1. Compuestos derivados de acetilhidrazonas o semicarbazonas<sup>47,48</sup>.



2. Compuestos derivados de ligandos bases de Schiff<sup>49,50</sup>.



En todos los casos se observa que los ligandos [C,N,O] conducen a la obtención de especies con dos anillos fusionados al centro metálico: uno es un anillo quelato ciclometalado [C,N], y el otro es un anillo quelato “inorgánico o de coordinación” con dos átomos donadores [N,O] unidos simultáneamente al metal. Sin embargo, a pesar de su similitud estructural, se observa por ejemplo que los derivados de semicarbazonas o hidrazonas, son complejos mononucleares, mientras que los derivados de los ligandos en los que el oxígeno procede de un grupo hidroxilo fenólico presentan estructuras tetranucleares.

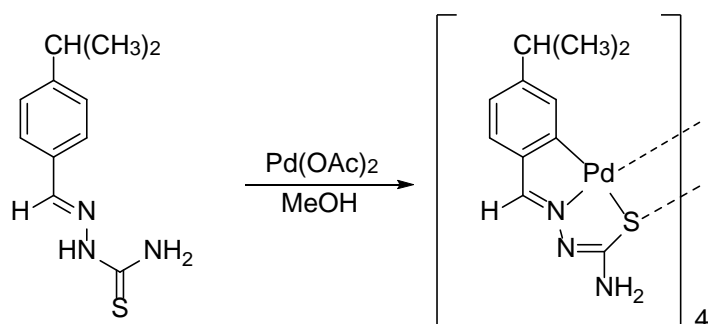
<sup>47</sup> J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 4, 1.

<sup>48</sup> S. Das, S. Pal, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 352.

<sup>49</sup> D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 965.

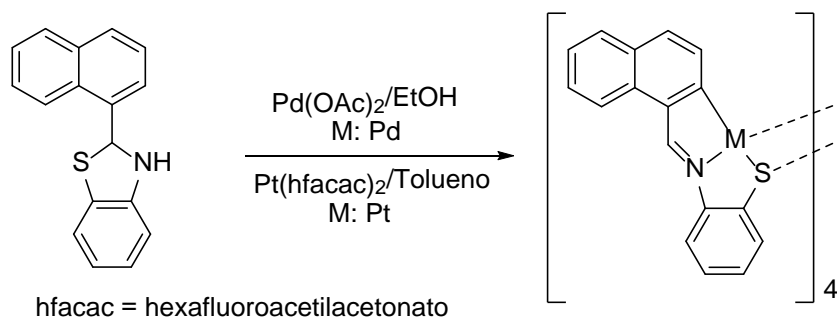
<sup>50</sup> S. Pérez, C. López, A. Caubet, X. Solans, M. Font-Bardia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1599.

Esta estructura tetranuclear es similar a la que presentan los compuestos derivados de ligandos tiosemicarbazona de tipo [C,N,S], cuando experimentan la reacción de ciclometalación con sales de Pd(II)<sup>51</sup>, en contraste con los complejos mononucleares de paladio observados para sus análogos [C,N,O] derivados de semicarbazonas<sup>52</sup>.



En esta estructura tetramérica, la cuarta posición de coordinación del paladio está ocupada por un átomo de azufre de otra unidad [Pd-Ligando] del tetrámero, que actúa como puente. Esta estructura tetranuclear se forma debido a que durante la reacción de ciclometalación se produce una doble desprotonación del ligando, por un lado en el anillo bencilidénico y, por el otro, en el nitrógeno del grupo hidracina.

Kawamoto *et al.*<sup>53</sup> han publicado también la síntesis de complejos tetranucleares derivados de benzotiazolinas [C,N,S], donde se observa que de nuevo se produce una doble desprotonación del ligando durante la reacción, conduciendo a la obtención de compuestos con una estructura similar.



Esta misma doble desprotonación, tanto en el anillo bencilidénico, como en el hidrógeno del grupo fenol, se observa también en los derivados de *orto*-aminofenoles *vide supra*, de modo que podemos deducir que en el caso de los derivados de estos, también experimentan una doble desprotonación cuando reaccionan con sales de Pd(II).

<sup>51</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1999**, 4193.

<sup>52</sup> A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Roman, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranninger, *J. Med. Chem.*, **1988**, 41, 1399.

<sup>53</sup> T. Kawamoto, I. Nagasawa, Y. Kushi, T. Konno, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 217.

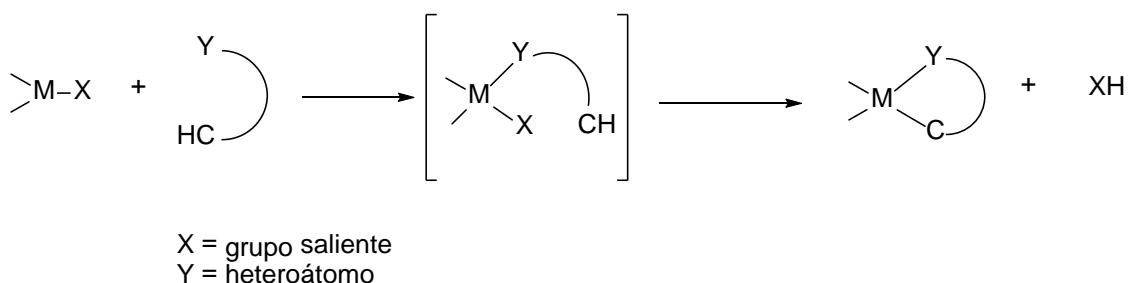
## INTRODUCCIÓN

### 1.3. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS.

Aunque se conocen diversos métodos para llevar a cabo la reacción de síntesis de un compuesto ciclometalado, como por ejemplo la adición oxidante, transmetalación o intercambio de ligando, la más común y que se ha utilizado en este trabajo es la reacción de ciclometalación o activación directa del enlace C-H, y es en la que nos vamos a centrar a continuación.

#### 1.3.1. Reacción de ciclometalación.

La reacción de ciclometalación transcurre a través de dos pasos<sup>54</sup>: en primer lugar, la interacción del átomo dador y el metal da un compuesto de coordinación y, en segundo lugar, se produce el ataque del metal a un enlace C-H con la pérdida del átomo de hidrógeno por combinación con un grupo saliente cuya estabilidad será un factor importante en la formación del ciclometalado<sup>55</sup>.



En el caso de los ligandos orgánicos que presenten al menos un anillo fenílico, se debe tener en cuenta la regioselectividad de la reacción, puesto que puede haber varios átomos de carbono en dicho anillo susceptibles de ser metalados.

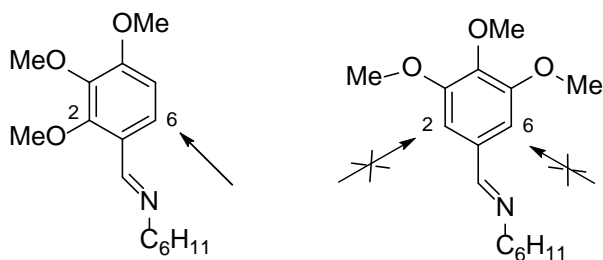
Uno de los factores a considerar es el estérico. Por ejemplo, en un anillo fenílico que presenta sus posiciones 2, 3 y 4 ocupadas, la metalación tendrá lugar sobre el átomo de carbono 6 del anillo debido a que es la posición *orto* libre para metalar, la única que conduce a la formación de un anillo de cinco miembros<sup>56</sup>. Sin embargo, una reacción similar con el derivado sustituido por tres grupos metoxilo en posiciones 3, 4 y 5, no produce ningún complejo ciclometalado<sup>57</sup>, ya que la libre rotación de los metilos sobre el átomo de O provocará un elevado impedimento estérico que impide sobre los carbonos C2 y C6 su activación.

<sup>54</sup> J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 327.

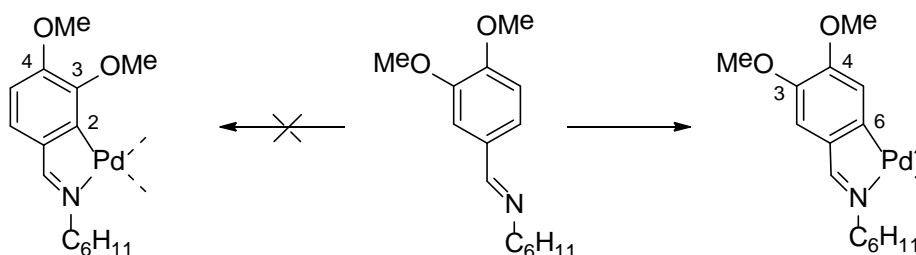
<sup>55</sup> M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 73.

<sup>56</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, D. Lata, M. López-Torres, J. J. Fernández, A. Fernández, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 566, 93.

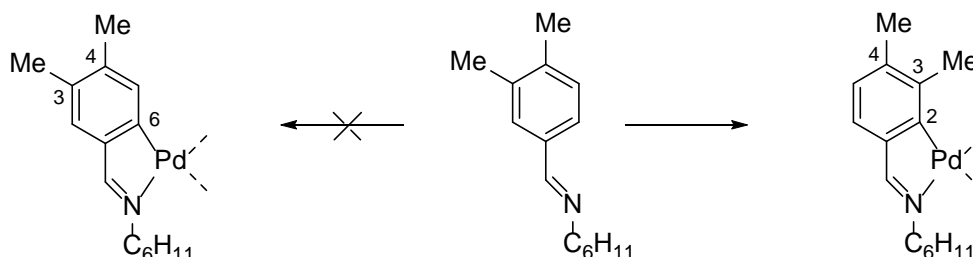
<sup>57</sup> J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Suárez, D. Lata, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, M. López-Torres, *Trends in Organometallic Chemistry*, **1997**, 2, 21.



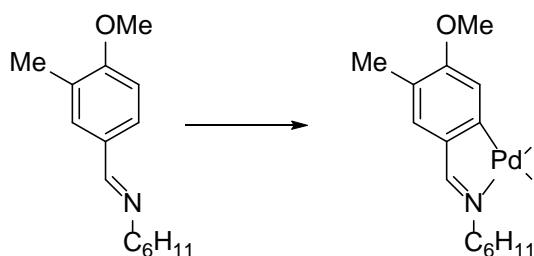
Esta conclusión se ve reforzada cuando se estudia la reacción de ciclometalación de un anillo bencilidénico disustituido por dos grupos metoxilo en las posiciones 3 y 4, observándose que la metalación se lleva a cabo únicamente en el carbono 6 y no en el 2<sup>58</sup>.



En cambio, si se sustituyen los grupos metoxilo por grupo menos voluminoso como por ejemplo el metilo, se puede obtener el compuesto metalado en la posición 2<sup>59</sup>.



Sin embargo, en ocasiones, no se puede explicar el resultado del proceso en términos estrictamente estéricos. En el siguiente ejemplo, en el cual, a pesar de haber un grupo 3-Me, la metalación no tiene lugar en el carbono 2, sino en el 6, probablemente debido a efectos electrónicos<sup>60</sup>.



<sup>58</sup> J. M. Vila, A. Suárez, M. T. Pereira, E. Gayoso, *Polyhedron*, 1987, 6, 1003.

<sup>59</sup> J. M. Vila, M. T. Pereira, A. Suárez, E. Gayoso, M. Gayoso; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1986**, 16, 499.

<sup>60</sup> A. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, T. Pereira, J. J. Fernández, J. M. Vila, H. Adams, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 598, 1.

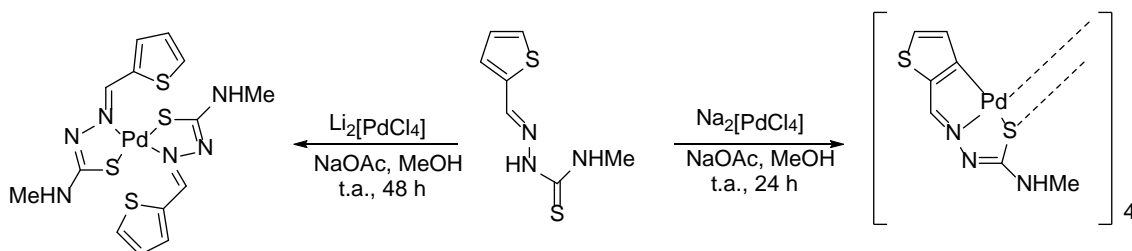
## INTRODUCCIÓN

### 1.3.3.1. Condiciones de Reacción.

#### Agente Paladante.

Es muy importante la elección agente paladante adecuado. En función del que se escoja es posible variar la naturaleza del producto final<sup>61</sup> además del grado de metalación del ligando<sup>62</sup>.

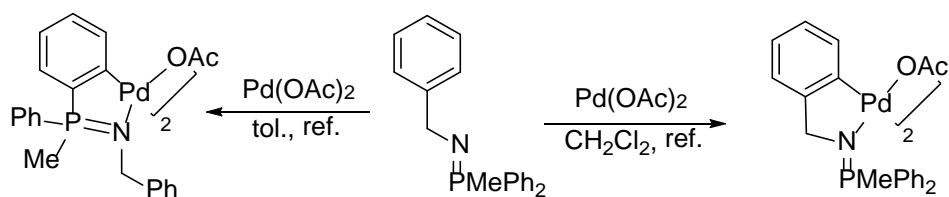
En el siguiente ejemplo, observamos que en función del agente metalante que se elija se puede obtener un producto de coordinación o un compuesto ciclometalado<sup>63</sup>.



Los agentes paladantes más habitualmente empleados son:  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  ( $\text{acac} = \text{acetilacetato}$ ), entre otros. Se ha propuesto que el orden en el que aumenta la electrofilia del átomo de  $\text{Pd}(\text{II})$  en estos reactivos es  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 > \text{Li}_2[\text{PdCl}_4] > \text{PdCl}_2$ , lo que justifica su mayor eficacia como agentes metalantes<sup>64</sup>.

#### Naturaleza del disolvente.

El disolvente no solo es el medio donde transcurre la reacción sino que también puede intervenir en ella, llegando incluso a determinar la regioselectividad de la misma<sup>65</sup>.



<sup>61</sup> A. G. L. Ligtenbarg, E. K. van den Beuken, A. Meetsma, N. Veldman, W. J. J. Smeets, A. L. Speck, B. L. Feringa, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1998**, 263.

<sup>62</sup> R. M. Ceder, J. Sales, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 276, C31.

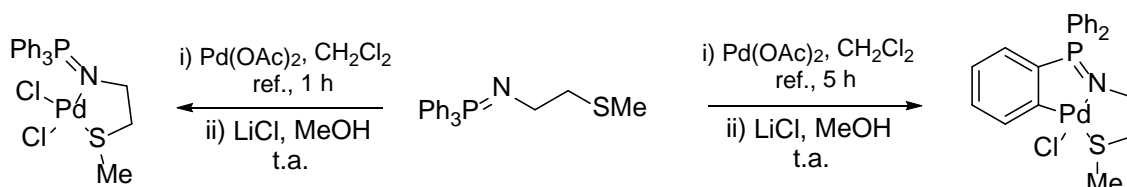
<sup>63</sup> “Compuestos ciclometalados de  $\text{Pd}(\text{II})$ . Aplicaciones en catálisis”. Tesis doctoral de Luis Ángel Adrio Castiñeira, Universidad de Santiago de Compostela, **2006**.

<sup>64</sup> V. Fuchita, H. Tsuchiya, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2079.

<sup>65</sup> R. Bielsa, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, A. Lledós, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10133.

**Temperatura y tiempo de reacción.**

Son dos factores muy importantes que hay que tener en cuenta. Es necesario llegar a una relación de equilibrio. En algunos casos, si el tiempo de reacción es corto, no se formará el producto de ciclometalación<sup>66</sup> y se obtendrá el compuesto de coordinación. Por otra parte, si el tiempo de reacción se alarga, es posible que el Pd(II) se reduzca a Pd(0), o que se produzcan reacciones secundarias, disminuyendo en ambos casos el rendimiento y la pureza de la reacción.

**1.4. REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS.**

Los compuestos ciclometalados pueden reaccionar modificando su estructura y los ligandos de la esfera de coordinación del metal, de modo que dichas reacciones las podemos clasificar en:

- Reacciones que afectan al enlace  $\sigma$  metal-carbono,
- Reacciones que afectan al enlace metal-átomo donador,
- Reacciones que afectan al enlace entre el metal y los coligandos de la esfera de coordinación del metal.

En general, el enlace entre el ligando ciclometalado y átomo del metal suele ser poco lábil debido fundamentalmente al efecto quelato, por esta razón es más sencillo romper o modificar el enlace con los coligandos.

En lo que concierne al presente trabajo hemos llevado a cabo un estudio de la reactividad de los complejos ciclometalados de naturaleza tetramérica frente a ligandos neutros del tipo difosfina. El interés por este tipo de ligandos surge ya en 1857, cuando Hoffmann describe el primer complejo con una fosfina terciaria<sup>67</sup> y a partir de 1938<sup>68</sup>, con la incorporación de estas fosfinas como ligandos en la química de los metales de transición<sup>69</sup>, se empezó a buscar aplicaciones a estos nuevos complejos en diversos campos como en el de la catálisis o la síntesis orgánica.

<sup>66</sup> R. Bielsa, R. Navarro, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Dalton Trans.*, **2008**, 1203.

<sup>67</sup> A. W. Hoffmann, *Ann. Chem. Liebigs*, **1857**, 103, 357.

<sup>68</sup> J. Chatt, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1622.

<sup>69</sup> G. J. Leigh, J. Chatt, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 108, 1.

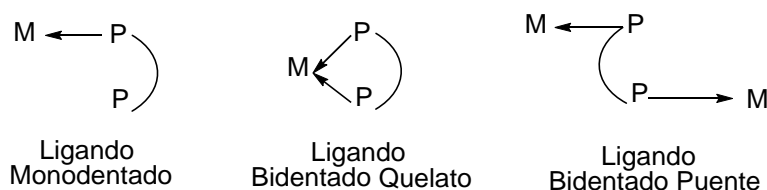
## INTRODUCCIÓN

### 1.4.1. Reacciones que afectan al enlace entre el metal y los coligandos.

Las fosfinas son ligandos que actúan como dadores  $\sigma$  (a través del par de no enlace del fósforo alojado en un orbital híbrido  $sp^3$ ) y aceptores  $\pi$  (a través de un orbital 3d vacante de baja energía). Dependiendo de los sustituyentes del átomo de fósforo la fosfina tendrá una capacidad dadora/aceptora diferente.

Las difosfinas terciarias, de fórmula general  $R_2PR'PR_2$ , son ligandos bidentados que ocupan un lugar preferente en la Química Inorgánica moderna debido a la gran versatilidad de sus propiedades electrónicas y estéricas, que pueden ser modificadas haciendo variar la longitud de la cadena carbonada entre los dos átomos de fósforo<sup>70</sup> y/o los sustituyentes sobre éstos<sup>71-74</sup>. Esta clase de ligandos coordina a muchos metales de transición en estado de oxidación bajo, a menudo a través de enlaces muy fuertes, motivo por el que son utilizados con frecuencia para estabilizar complejos organometálicos e hidruros metálicos, o también como intermediarios en catálisis heterogénea y homogénea.

Los ligandos difosfina pueden coordinarse, en principio, de tres maneras diferentes:



El que un ligando difosfina prefiera coordinarse a un centro metálico de un modo u otro depende de los sustituyentes del ligando difosfina, de la longitud de la cadena carbonada de unión entre dos unidades  $PR_2$ , y de los ligandos auxiliares del átomo metálico, aunque también puede modificarse en cierta medida controlando las condiciones de reacción.

La mayor o menor longitud de la cadena es uno de los factores que determina la quelatación, así por ejemplo, en el caso de los ligandos difosfina  $Ph_2P(CH_2)_nPPH_2$ , la tendencia quelatante es máxima para  $n=2$  y decrece a medida que la longitud de la cadena aumenta. Este comportamiento parece debido a la particular estabilidad de los anillos quelato de cinco miembros. Por otro lado, teniendo en cuenta que el ángulo P-M-P, para un complejo debe de ser un compromiso entre el preferido por el ligando y el preferido por el centro metálico, de modo que la geometría final del compuesto ha de amoldarse a los requerimientos de ambos.

<sup>71</sup> C.A. McAuliffe y W. Levason; Phosphine, arsine and stibine complexes of the transition elements; *Elsevier*, Amsterdam (1979).

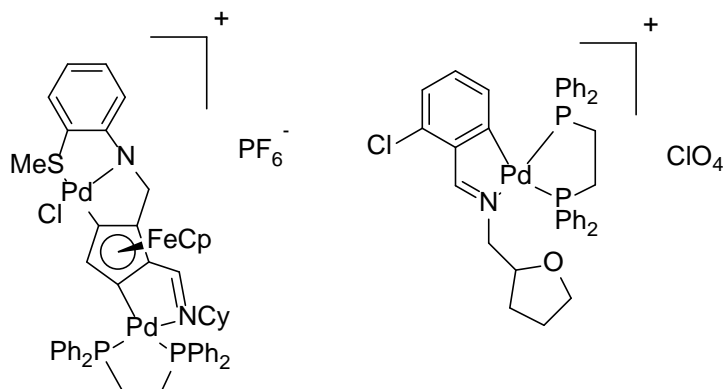
<sup>72</sup> P.E. Garrou; *Chem. Rev.*, **18** (1981) 229 .

<sup>73</sup> C.A. McAuliffe; “ *Comprehensive Coordination Chemistry*”, vol. 2, cap. 14, Pergamon Press ( 1987).

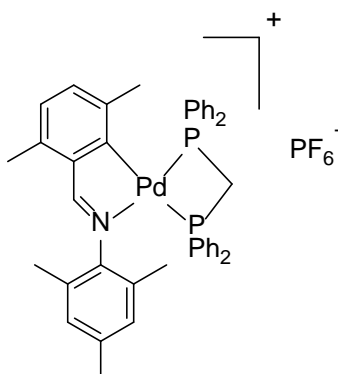
<sup>74</sup> F.R. Hartley; “*The chemistry of organo phosphorous compounds*”, vol. 1, cap. 2 y 15, John Wiley and sons (1990).



Así por ejemplo, en la bibliografía es posible encontrar numerosos ejemplos de difosfinas que actúan como ligando quelato dando lugar a anillos de cinco<sup>47</sup> miembros, como por ejemplo las difosfinas  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (dppe) y *cis*-( $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ ) (*cis*-dppe):



También nos podemos encontrar ejemplos de compuestos con difosfinas formando quelatos dando lugar a anillos de cuatro<sup>75,76</sup> miembros, a pesar de que dicho anillo es menos estable. Este es el caso de las difosfinas  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  (dppm) ó  $\text{Ph}_2\text{PC}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2$  (vdpp) en los que el ciclo se ve tensionado debido al pequeño valor del ángulo P-M-P, de aproximadamente  $66^\circ$ .



Aunque la formación de anillos quelato de mayor tamaño está menos favorecida que la de cinco miembros, se conocen complejos con difosfinas que actúan como ligandos quelato en anillos de seis<sup>77</sup> e incluso de más miembros<sup>78</sup> como los formados por las difosfinas  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  (dppp) y  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$  (dppb):

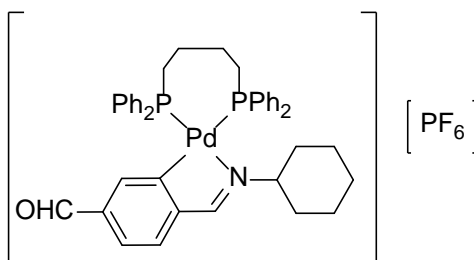
<sup>75</sup> D. Vázquez-García, A. Fernández, M. López-Torres, A. Rodríguez, N. Gómez-Blanco, C. Viader, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 764.

<sup>76</sup> J. M. Vila, G. Alberdi, M. T. Pereira, M. Mariño, A. Fernández, M. López-Torres, R. Ares, *Polyhedron*, **2003**, 22, 241.

<sup>77</sup> A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 39.

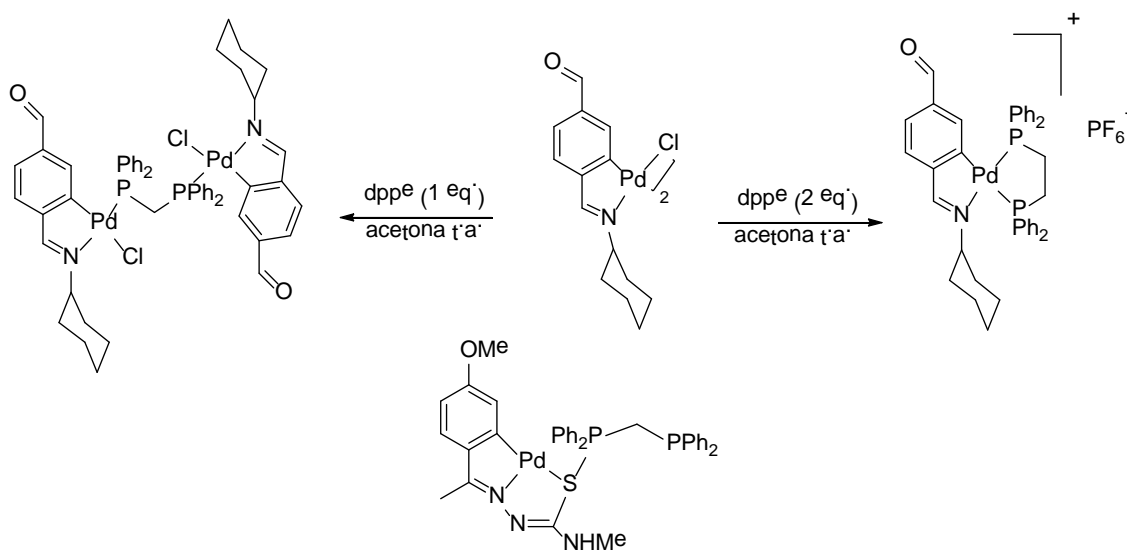
<sup>78</sup> A. Fernández, E. Pereira, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, R. Mosteiro, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 39.

## INTRODUCCIÓN



Las difosfinas terciarias pueden coordinarse a dos átomos de metal diferentes actuando como puente entre dichos centros metálicos. La preferencia por este modo de coordinación frente a su actuación como ligando quelato depende, como hemos dicho, de los sustituyentes de los ligandos difosfina y de la longitud de la cadena carbonada de unión entre dos unidades  $\text{PR}_2$ . Así, cuanto más voluminosos son los sustituyentes de los ligandos difosfinas y mayor la cadena carbonada, la actuación de estas como ligando puente se ve favorecida frente a la coordinación de la fosfina como quelato.

Pero modificando las condiciones de reacción, podemos también variar el modo de coordinación como ligando quelato o puente<sup>79,80</sup>, o incluso como ligando terminal<sup>81</sup>, en este último caso coordinado sólo al centro metálico a través de un único átomo de fósforo.



<sup>79</sup> F. Juliá-Hernández, A. Arcas, D. Bautista, J. Vicente, *Organometallics*, **2012**, 31, 3736.

<sup>80</sup> R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, S. Castro-Ruiz, A. Suárez, G. Alberdi, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2309.

<sup>81</sup> “Compuestos Ciclometalados Homo- y Heterodinucleares de Metales de Transición”. Tesis doctoral de José Manuel Antelo Míguez, Universidad de Santiago de Compostela, **2009**.

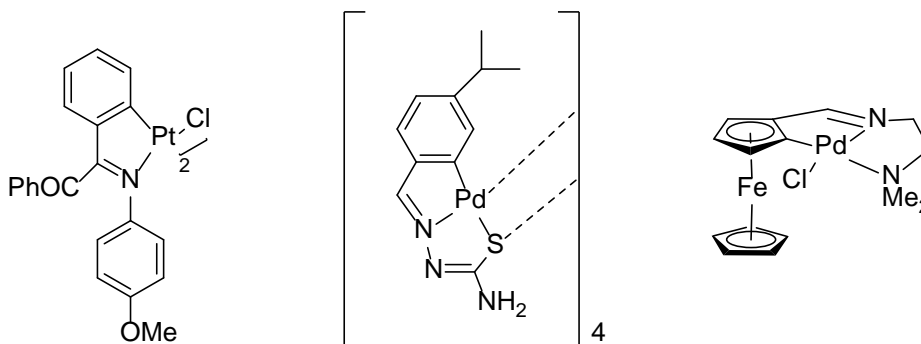
## 1.5. APLICACIONES

En los últimos años, el interés por la síntesis de compuestos ciclometalados se ha visto incrementado por su potencial aplicación en diversos campos tales como la química médica, la síntesis orgánica o la fotoquímica, entre otros.

### 1.5.1. Química médica.

Desde que en la década de los sesenta se descubrieron las propiedades antitumorales del *cis*-platino<sup>82,83</sup>, los investigadores de todo el mundo han estado trabajando intentando mejorar las características que este compuesto presentaban disminuyendo sus efectos secundarios y buscando nuevos compuestos activos.

Los candidatos más interesantes han resultado ser complejos de Pd(II) y Pt(II) con diversas bases de Schiff<sup>84</sup>, tiosemicarbazonas<sup>85,86</sup> o ferroceno<sup>87</sup>, que han presentado actividad antitumoral frente a determinadas células cancerígenas para las cuales, el *cis*-platino no resultaba efectivo. Además no resultan tóxicos como este.



La actividad específica de estos compuestos depende del tipo de sustituyentes del ligando, así como de la naturaleza del metal y de los coligandos de su esfera de coordinación<sup>88</sup>.

<sup>82</sup> B. Rosenberg, L. Vancamp, T. Krigas, *Nature*, **1965**, 205, 698.

<sup>83</sup> B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.

<sup>84</sup> C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, J. M. Pérez, J. Rodríguez, J. L. García-Ruano, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *J. Med. Chem.*, **1993**, 24, 3795.

<sup>85</sup> A. G. Quiroga, J. M. Pérez, I. López-Solera, J. R. Masaguer, A. Luque, P. Román, A. Edwards, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Med. Chem.*, **1998**, 9, 1399.

<sup>86</sup> A. G. Quiroga, J. M. Pérez, E. I. Montero, D. X. West, C. Alonso, C. Navarro-Ranniger, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 4, 293.

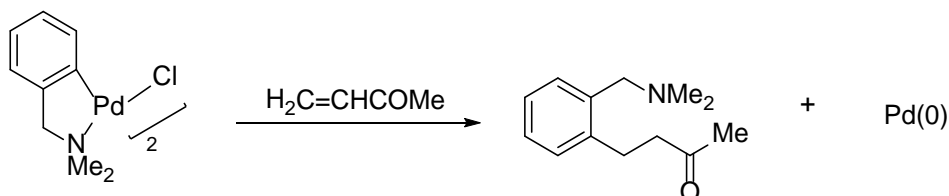
<sup>87</sup> X. Riera, A. Caubet, C. López, V. Moreno, *Polyhedron*, **1999**, 18, 2549.

<sup>88</sup> C. Navarro-Ranniger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Álvarez-Valdés, A. Martín, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5181.

## INTRODUCCIÓN

### 1.5.2. Síntesis orgánica.

Como ya se ha comentado previamente, la formación de compuestos ciclometalados permite la activación de grupos C-X, donde X puede ser un átomo de hidrógeno o un halógeno. Aprovechando la reactividad de enlace M-C formado, resultado sencillo funcionalizar el ligando. Gracias esto, se emplean como intermedios en reacciones de inserción de pequeñas moléculas orgánicas como alquenos, alquinos o isocianuros orgánicos en el enlace  $\sigma$  metal-carbono.



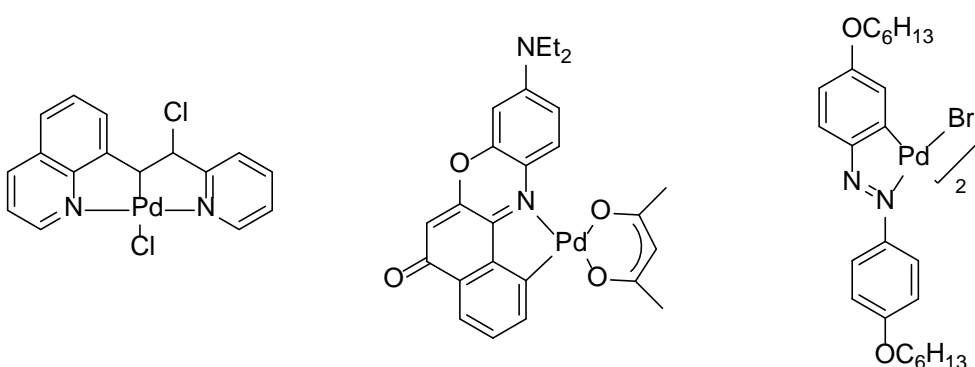
Para que estas reacciones sean viables, es necesario contemplar también el proceso de desmetalación.

### 1.5.3. Fotoquímica.

Los compuestos orgánicos y organometálicos luminiscentes han sido muy estudiados en los últimos años por sus potenciales aplicaciones prácticas en los diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs).

Los primeros compuestos ciclometalados de paladio derivados de azobencenos asimétricos disustituídos que presentaban propiedades luminiscentes fueron publicados por Kutal *et al*<sup>89</sup>.

Más recientemente, se han obtenido derivados paladacíclicos que también muestran estas propiedades tanto en estado sólido como en disolución. Algunos de los autores que han hecho importantes publicaciones en este campo han sido Ghedini *et al.*<sup>90</sup> o Dupont y colaboradores<sup>91</sup>.



<sup>89</sup> Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, P. A. Grutsch, M. Santhanam, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8153.

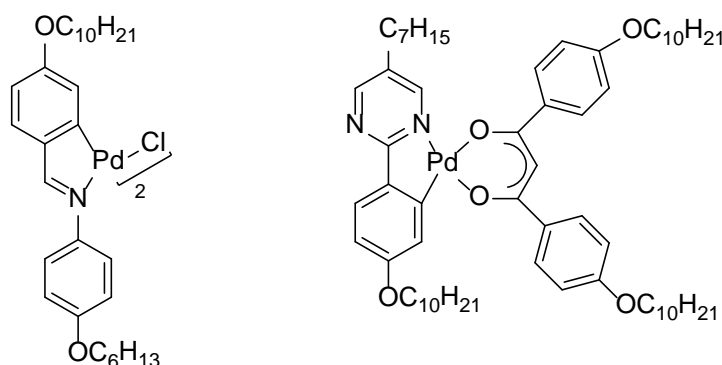
<sup>90</sup> M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198.

<sup>91</sup> C. S. Consorti, G. Ebeling, F. Rodembusch, V. Stefani, P. R. Livotto, F. Rominger, F. H. Quina, C. Yihwa, J. Dupont, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 530.

### 1.5.4. Metalmesógenos.

Los metalmesógenos se pueden definir como cristales líquidos que contienen átomos metálicos<sup>92</sup>. Se caracterizan por tener una mesofase intermedia entre el estado sólido y el líquido. Por este motivo, combinan las propiedades físicas de los sólidos (ópticas, magnéticas, eléctricas...), con las de los líquidos, especialmente su fluidez, por lo que son muy interesantes, sobre todo, para diversas aplicaciones tecnológicas<sup>93</sup>.

La presencia del átomo del metal aporta a lo mesógenos propiedades características de los complejos tales como el color o la conductividad. Uno de los grupos más extensamente estudiados son los complejos ciclometalados de Pd(II).



Estos compuestos pueden ser tanto mono como dinucleares, y se caracterizan por poseer largas cadenas hidrocarbonadas que se orientan en el espacio según el modo de coordinación de los ligandos al átomo central. Los ligandos más empleados son los derivados de iminas aromáticas<sup>94-96</sup>, fenilpiridina<sup>97</sup> o fenilpirimidina<sup>98</sup>, debido principalmente a su estabilidad térmica y a la facilidad que presentan para adoptar diferentes geometrías moleculares.

<sup>92</sup> J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, Germany, **1996**, VCH, Weinheim.

<sup>93</sup> R. Gimenez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 527.

<sup>94</sup> B. B. Eran, D. Singer, K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 111.

<sup>95</sup> L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1189.

<sup>96</sup> M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 711.

<sup>97</sup> T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, B. Schubert, H. Böegel, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 991.

<sup>98</sup> T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 887.



## **2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

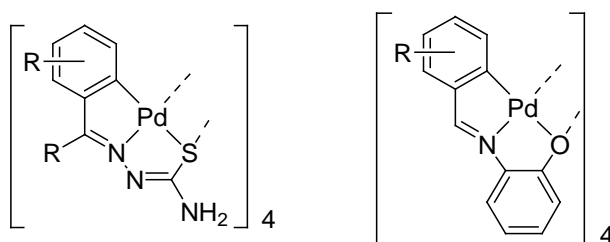




## 2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Nuestro grupo de investigación lleva varios años dedicado al estudio de la síntesis, caracterización estructural y reactividad de compuestos ciclometalados de Pd(II) y Pt(II), principalmente frente a ligandos neutros (aminas, diaminas, fosfinas terciarias, diarsinas, carbenos y ligandos heterobifuncionales).

Una parte de la investigación llevada a cabo, se ha dirigido hacia el estudio de complejos ciclometalados derivados de ligandos polidentados, como son las tiosemicarbazonas, ligandos tipo [C,N,S]<sup>1-3</sup>, o las bases de Schiff derivadas de aminofenoles de tipo [C,N,O]<sup>4-6</sup>, los cuales presentan una estructura tetramérica inusual.



Dicha estructura está compuesta por cuatro unidades Pd-ligando, unidas a través bien del átomo de azufre bien del oxígeno de tipo fenolato de los respectivos ligandos, los cuales actúan como puente entre dos centros de paladio manteniendo unida la estructura oligomérica. Uno de los aspectos relevantes en su síntesis consiste en que el ligando sufre una doble desprotonación durante la reacción de ciclometalación, por lo que el complejo obtenido es neutro.

Por otro lado, en los últimos años el grupo se ha interesado por el estudio de los llamados “metaloligandos”, complejos metálicos que poseen uno o más átomos donadores libres en su estructura y, por tanto, capacidad para coordinarse a un segundo centro metálico. De este modo se han sintetizado compuestos ciclometalados que presentan un anillo de piridina, capaces de coordinar a un segundo centro metálico<sup>7</sup>, o

<sup>1</sup>J. M. Vila, M. T. Pereira, J. M. Ortigueira, M. López-Torres, D. Lata, M. Graña, A. Suárez, J. J. Fernández, A. Fernández, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4193.

<sup>2</sup>D. Vázquez-García, A. Fernández, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila and H. Adams. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 595, 199.

<sup>3</sup>A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, T. Pereira, M. López-Torres, A. Fernández, J. J. Fernández, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 613-620.

<sup>4</sup>A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New. J. Chem.* **2002**, 26, 105.

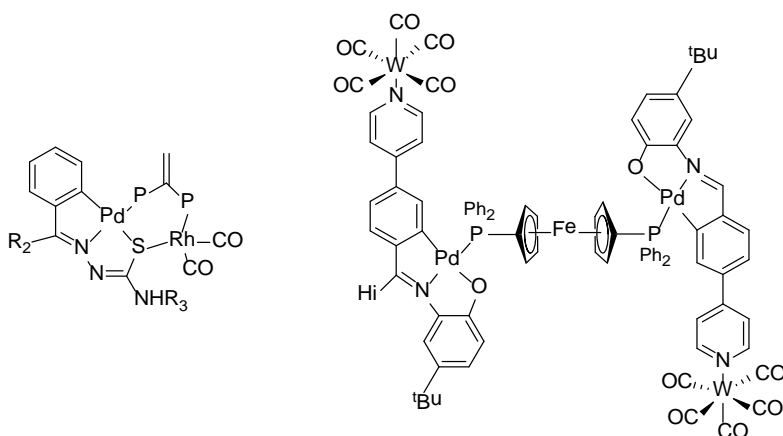
<sup>5</sup>J.J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, J. M. Vila, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4567.

<sup>6</sup>J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, A. Suárez, N. Gómez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5408.

<sup>7</sup>Nina Gómez-Blanco, Jesús J. Fernández, Alberto Fernández, Digna Vázquez-García, Margarita López-Torres, and José M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3071-3083.

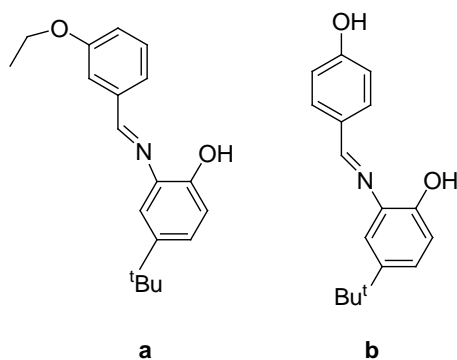
## ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

complejos derivados de ligandos tiosemicarbazona que actúan como metaloligandos a través del átomo de azufre<sup>8</sup>.



Teniendo en cuenta estos antecedentes, en el presente trabajo nos hemos planteado la preparación de nuevos complejos ciclometalados de Pd(II) de estructura polinuclear derivados de ligandos [C,N,O], funcionalizados de modo que puedan actuar como bases de Lewis y coordinarse a otros centros metálicos actuando como metaloligandos, de modo que:

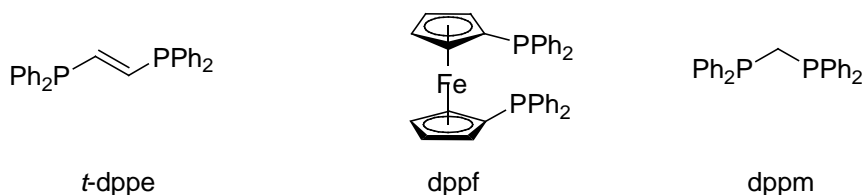
1. En primer lugar se llevará a cabo la síntesis de los ligandos potencialmente tridentados [C,N,O] **a** y **b** para estudiar su comportamiento frente a la reacción de ciclometalación a fin de comprobar si conduce a la formación de los esperados compuestos tetranucleares.



Adicionalmente se ha escogido el ligando **b** porque presenta en su estructura un grupo –OH, susceptible de reaccionar con haluros de alquilo, con la intención de introducir cadenas hidrocarbonadas largas en el compuesto ciclometalado que le confieran, potencialmente, las propiedades de un “metalmesógeno”.

<sup>8</sup> J. M. Antelo Míguez, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2009**.

2. Una vez obtenidos los complejos tetranucleares correspondientes, se estudiará su reactividad frente a diversos ligandos difosfina.



Como sabemos de estudios anteriores llevados a cabo con derivados similares, el enlace Pd-O quelato en las especies ciclometaladas es tan fuerte que permanece inalterado en las reacciones con nucleófilos, de modo que se espera que sólo una posición de coordinación del metal, aquella que lo una a otra de las unidades Pd-ligando, pueda reaccionar con los ligandos indicados.

Con el objetivo de estudiar la posible actuación de los complejos anteriores como metaloligandos a través de la O-coordinación a un segundo centro metálico, como sucedía en los derivados de tiosemicarbazonas a través del azufre, hemos escogido particularmente la difosfina dppm, de modo que su coordinación al Pd como ligando terminal, permitiría a los compuestos derivados comportarse como metaloligandos [*P*, *O*].



### **3. EXPERIMENTAL**



### 3. EXPERIMENTAL.

#### 3.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS.

##### 3.1.1. Disolventes.

En este proyecto se han empleado los siguientes disolventes, purificados, en su caso, tal y como se indica.

- Acetona (Panreac, 99.5%)
- Cloroformo (Panreac, 99.9%)
- Diclorometano (Panreac, 99.8%)
- Dietiléter (Panreac, 99.7%)
- Hexano (Panreac, 95%)
- Tolueno\* (Panreac, 99.5%)

\* Se empleó bajo deshidratación previa por reflujo sobre hilo de sodio y destilación bajo atmósfera de argón.

##### 3.1.2. Reactivos.

Se emplearon los reactivos que se citan a continuación tal y como han sido suministrados por los respectivos proveedores.

##### Reactivos Inorgánicos.

- Acetato de Paladio (Fluka, 47% Pd)
- Bis(difenilfosfina)metano; dppm, (Acros, 97%)
- Bis(difenilfosfina)ferroceno; dppf, (Aldrich, 97%)
- *trans*-1,2-Bis(difenilfosfina)etano; *t*-dppe, (Aldrich, 97%)

##### Reactivos Orgánicos.

- 3-Etoxibenzaldehído (Aldrich, 98%)
- 3,5-Dimetil-4-hidroxi-benzaldehído (Aldrich, 95%)
- 2-Amino-4-tert-butilfenol (Aldrich, 98%)
- Para la realización de columnas cromatográficas se utilizó gel de sílice 60 (Fluka) de 70-230 mallas ASTM, actividad 2-3 según Bockmann.
- Para la cromatografía en capa fina (TLC) se utilizaron placas de sílica gel Sigma-Aldrich, para visualizar las manchas se empleó una lámpara de ultravioleta visible.
- Para la realización de los espectros de los compuestos se usó como disolvente CDCl<sub>3</sub> (Aldrich, 99.8%), CDCl<sub>2</sub> (Aldrich, 99.5%) y DMSO-*d*<sub>6</sub> (Euriso-top, 99.8%).

## EXPERIMENTAL

### 3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para la caracterización de los distintos productos preparados se han empleado múltiples técnicas. Los resultados obtenidos de las mismas se muestran para cada compuesto en la parte experimental.

#### 3.2.1. Espectroscopia de RMN.

Todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  y de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  se registraron en el espectrofotómetro BRUKER AV-300F (300 MHz, para  $^1\text{H}$ ; 121.5 MHz para  $^{31}\text{P}$ ; 75.5 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) y BRUKER AC-500F (125.8 MHz para  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ).

#### 3.2.2. Espectroscopia de IR.

Para la realización de los espectros de ATR (Attenuated Total Reflectance) se usó un espectrómetro de infrarrojo Bruker Vector 22 con accesorio para ATR.

#### 3.2.3. Espectrometría de masas.

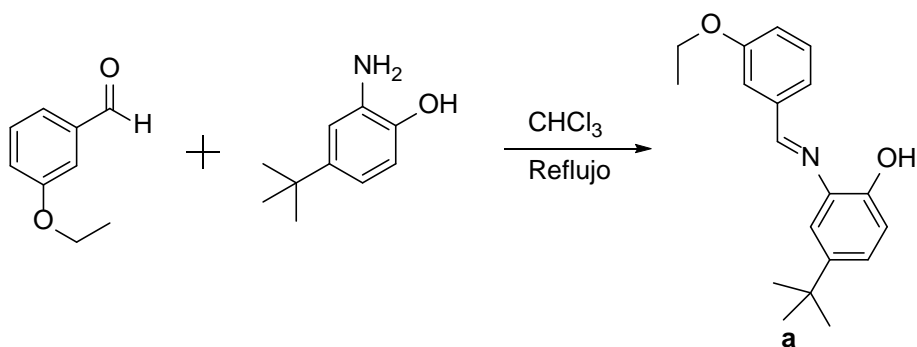
Los espectros de masas se obtuvieron empleando un espectrómetro de masas de sector magnético *Thermo MAT95XP*, mediante la técnica de bombardeo de con átomos rápidos (FAB) con iones  $\text{Cs}^+$  utilizando alcohol nitrobenílico como matriz (3-NBA).

### 3.3. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

#### 3.3.1. Síntesis de los ligandos y sus compuestos derivados.

##### 3.3.1.1. Síntesis de los ligandos.

##### 3-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(H)=N(2'-OH-5'-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (a)



Una disolución de 3-etoxibenzaldehído y 2-amino-4-terbutilfenol en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo durante 24 h en un aparato Dean-Stark modificado. Terminado el reflujo, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar un aceite amarillo que se secó a vacío.



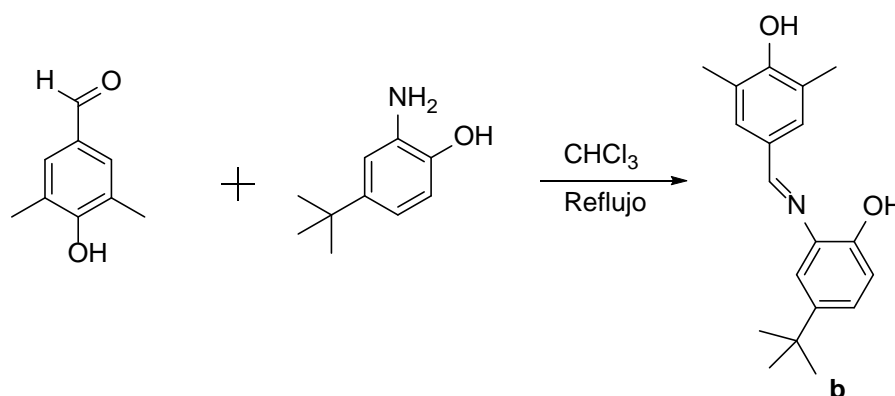
## EXPERIMENTAL

	Aldehído		Amina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>a</b>	0.860	5.752	0.950	5.752

**a**; Aceite amarillo oscuro. Rto.: 91%

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1622  $\text{cm}^{-1}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.77 [s, 1H,  $\text{H}_i$ ], 8.70 [s, 1H, OH], 7.65 [m, 1H,  $\text{H}_2$ ], 7.55 [d, 1H,  $\text{H}_6$ ], 7.40 [t, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3J(\text{H}_5\text{H}_6) = 7.7$ ,  $^3J(\text{H}_5\text{H}_4) = 7.9$ ], 7.19 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 7.10 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.6$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.4$ ], 7.06 [m, 1H,  $\text{H}_4$ ], 6.80 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ], 4.11 [q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.9$ ], 1.37 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 1.28 [s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ]. **RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 159.3 [s,  $\text{C}=\text{N}$ ], 159.2 [s,  $\text{C}_3$ ], 149.2 [s,  $\text{C}_{12}$ ], 142.2 [s,  $\text{C}_9$ ], 138.4 [s,  $\text{C}_7$ ], 137.3 [s,  $\text{C}_1$ ], 130.1 [s,  $\text{C}_6$ ], 124.5 [s,  $\text{C}_5$ ], 122.2 [s,  $\text{C}_{10}$ ], 118.3 y 113.6 [s,  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_4$ ], 116.4 [s,  $\text{C}_8$ ], 115.9 [s,  $\text{C}_{11}$ ], 63.6 [s,  $\text{CH}_2$ ], 34.3 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.8 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 15.1 [s,  $\text{CH}_3$ ].

### 3,5-( $\text{CH}_3$ )-4-OHC $_6\text{H}_2\text{C}(\text{H})=\text{N}(2'\text{-OH-5'-}^t\text{BuC}_6\text{H}_3)$ (**b**)



Una disolución de 4-hidroxi-3,5-metilbenzaldehído y 2-amino-4-terbutilfenol en cloroformo (50 mL) se calentó a reflujo durante 48 h en un aparato Dean-Stark modificado. Se eliminó el disolvente a vacío y el aceite se cromatografió en una columna rellena de gel de sílice. Con una mezcla de hexano:diclorometano (50%) eluyó una banda amarilla de la que se aisló producto deseado como un aceite amarillo tras eliminar el disolvente a presión reducida.

	Aldehído		Amina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>b</b>	0.200	1.331	0.214	1.331

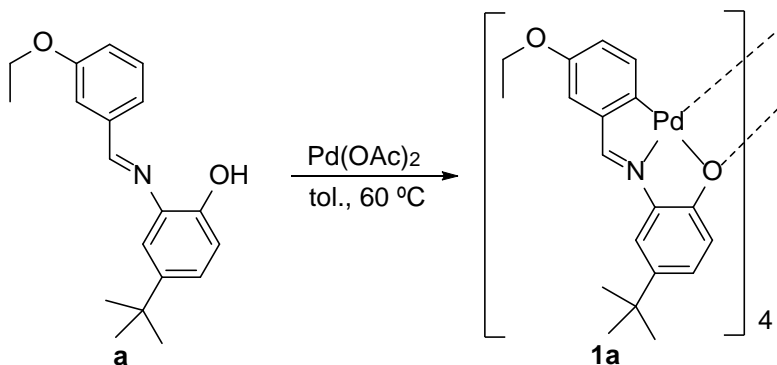
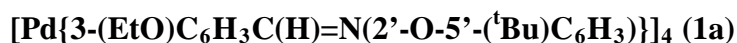
**b**; Aceite amarillo oscuro. Rto.: 79%

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1621  $\text{cm}^{-1}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.56 [s, 1H, OH], 8.52 [s, 1H,  $\text{H}_i$ ], 7.61 [s, 2H,  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_6$ ], 7.11 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 7.04 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,

## EXPERIMENTAL

$^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.4$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.4$ ], 6.78 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ], 3.31 [s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ], 1.27 [s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ]. **RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (75.5 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 159.1$  [s, C=N], 156.8 [s,  $\text{C}_4$ ], 148.9 [s,  $\text{C}_{12}$ ], 142.1 [s,  $\text{C}_9$ ], 138.0 [s,  $\text{C}_7$ ], 123.5 [s,  $\text{C}_{10}$ ], 129.8 [s,  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_6$ ], 128.2 [s,  $\text{C}_1$ ], 124.7 [s,  $\text{C}_3$  y  $\text{C}_5$ ], 116.1 [s,  $\text{C}_8$ ], 115.5 [s,  $\text{C}_{11}$ ], 34.35 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.88 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 17.0 [s,  $2\text{CH}_3$ ].

### 3.3.1.2. Síntesis de compuestos ciclometalados derivados de los ligandos anteriores.



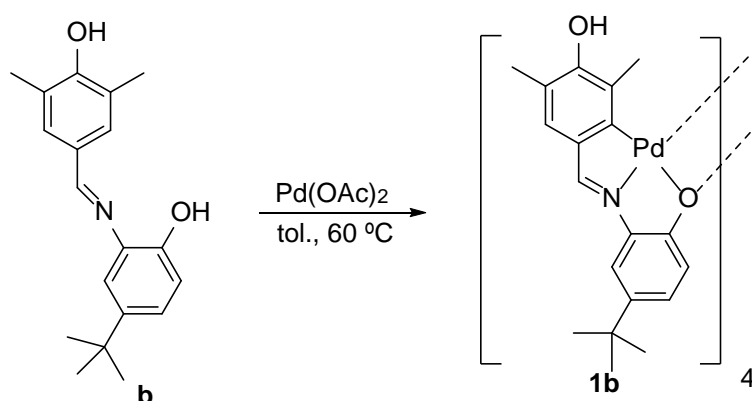
En un tubo Schlenck se preparó una disolución del ligando **a** en tolueno anhidro (10 mL), se añadió la cantidad adecuada de acetato de paladio (II), se burbujeó una corriente de argón durante 3 minutos y la mezcla resultante, bajo agitación, se calentó a 60 °C durante 40h. El sólido rojo que apareció en la mezcla de reacción se separó por filtración a succión y se secó a vacío.

	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>1a</b>	0.131	0.441	0.099	0.441

**1a**; Sólido rojo. Rto.: 79%

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1603d  $\text{cm}^{-1}$ . **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 8.30$  [s, 1H,  $\text{H}_i$ ], 7.11 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ], 6.97 [dd, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H}_4\text{H}_2) = 2.3$ ], 6.86 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 6.59 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.4$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.8$ ], 6.27 [d, 1H,  $\text{H}_5$ ], 3.96 [q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.9$ ], 1.30 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 1.21 [s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ]. **RMN  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (125.8 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta = 170.4$  [s,  $\text{C}_{12}$ ], 160.6 [s, C=N], 157.1 [s,  $\text{C}_3$ ], 154.6 [s,  $\text{C}_6$ ], 148.0 [s,  $\text{C}_9$ ], 137.8 [s,  $\text{C}_7$ ], 136.6 [s,  $\text{C}_1$ ], 134.0 [s,  $\text{C}_5$ ], 129.3 [s,  $\text{C}_{10}$ ], 120.4 y 113.7 [s,  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_4$ ], 116.2 [s,  $\text{C}_8$ ], 115.6 [s,  $\text{C}_{11}$ ], 63.4 [s,  $\text{CH}_2$ ], 34.0 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.7 [s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 15.1 [s,  $\text{CH}_2$ ]. **MS-FAB:**  $m/z = 401.1$  [ $\{(\text{L-2H})\text{Pd}\}_4/4$ ] $^+$ , 802.1 [ $\{(\text{L-2H})\text{Pd}\}_4/2$ ] $^+$ , 1607.1 [ $\{(\text{L-2H})\text{Pd}\}_4$ ] $^+$ .

**[Pd{3,5-(CH<sub>3</sub>)-4-OHC<sub>6</sub>H<sub>1</sub>C(H)=N(2'-O-5'-(<sup>t</sup>Bu)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}]₄ (1b)**



En un tubo Schlenk se preparó una disolución del ligando correspondiente en tolueno anhidro (10 mL), se añadió la cantidad adecuada de acetato de paladio (II), se burbujeó una corriente de argón durante 3 minutos y la mezcla resultante, bajo agitación, se calentó a 60 °C durante 40 h. En el seno de la disolución precipitó un sólido de color rojo oscuro que se filtró a succión y se secó a vacío.

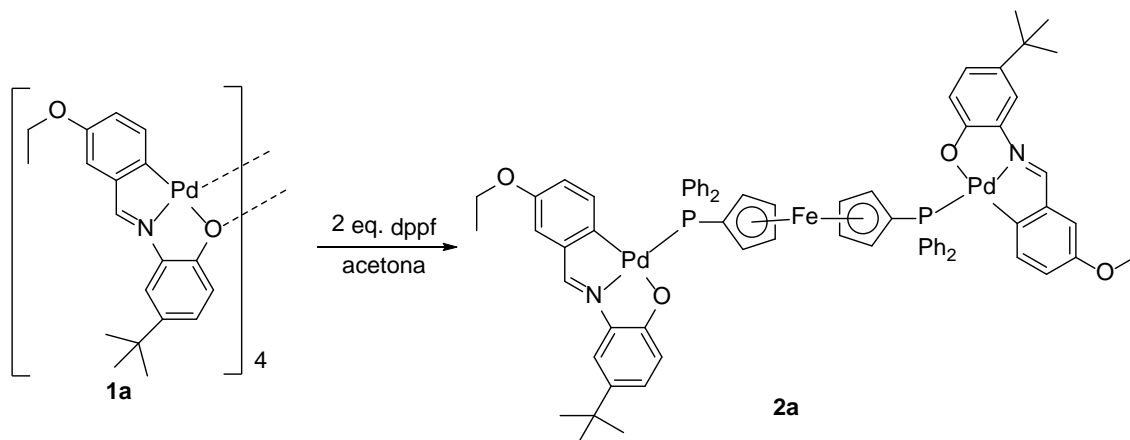
	Ligando		Pd(OAc) <sub>2</sub>	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>1b</b>	0.313	1.052	0.236	1.052

**1b**; Sólido rojo. Rto.: 59%

**IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1602  $\text{cm}^{-1}$ . **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 7.95 [s, 1H, H<sub>i</sub>], 7.24 [d, 1H, H<sub>11</sub>], 7.13 [s, 1H, OH], 6.92 [dd, 1H, H<sub>10</sub>,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.6$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 1.9$ ], 6.70 [s, 1H, H<sub>2</sub>], 6.60 [d, 1H, H<sub>8</sub>], 2.10 [s, 3H, CH<sub>3</sub>], 1.43 [s, 3H, CH<sub>3</sub>], 1.21 [s, 9H, <sup>t</sup>Bu]. **RMN <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}** (125.8 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 162.9 [s, C<sub>12</sub>], 159.9 [s, C=N], 155.1 [s, C<sub>4</sub>], 153.3 [s, C<sub>6</sub>], 143.5 [s, C<sub>9</sub>], 139.2 [s, C<sub>7</sub>], 135.9 [s, C<sub>1</sub>], 131.2 [s, C<sub>5</sub>], 130.9 [s, C<sub>10</sub>], 129.3 [s, C<sub>8</sub>], 128.6 [s, C<sub>11</sub>], 125.1 [s, C<sub>2</sub>], 118.7 [s, C<sub>3</sub>], 34.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.7 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 16.8 [s, CH<sub>3</sub>], 13.1 [s, CH<sub>3</sub>]. **MS-FAB:**  $m/z$  = 401.1 [ $\{(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}\}_4/4$ ]<sup>+</sup>, 802.1 [ $\{(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}\}_4/2$ ]<sup>+</sup>, 1607.1 [ $\{(\text{L}-2\text{H})\text{Pd}\}_4$ ]<sup>+</sup>.

## EXPERIMENTAL

### 3.3.1.3. Síntesis de los compuestos ciclometalados con ligandos fosfina.

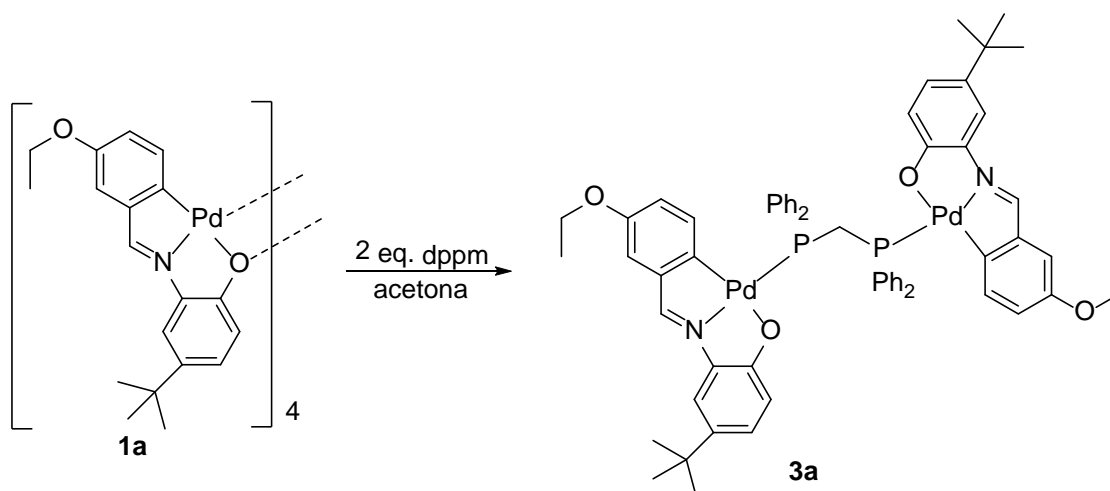
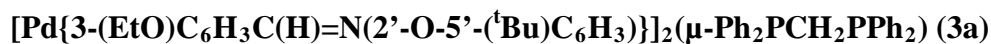


En un matraz Erlenmeyer se añade la cantidad necesaria de la fosfina sobre una suspensión en acetona (5 mL) del tetrámero **1a**. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente. Pasados 30 min, se concentra la disolución en el rotavapor hasta un volumen aproximado de 0.5 mL y se añaden 10 mL de hexano, precipitando un sólido violeta que se filtra a succión y se seca a vacío.

	Ciclometalado		Fosfina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>2a</b>	0.014	0.008	0.008	0.016

**2a**; Sólido violeta. Rto.: 88%

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 7.92 [d, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $^4J(\text{H}_i\text{P}) = 9.7$ ], 7.12 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 7.05 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.2$ ], 6.77 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 6.46 [d, 1H,  $\text{H}_{10}$ ], 6.03 [dd, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 8.4$ ,  $^4J(\text{H}_4\text{H}_2) = 2.8$ ], 5.84 [d, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^4J(\text{H}_5\text{P}) = 8.4$ ], 5.20 y 4.32 [s, 2H y 2H,  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$ ], 3.90 [q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.9$ ], 1.35 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 1.32 [s, 9H, tBu]. **RMN  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 24.67 [s, 2P]. **MS-FAB**:  $m/z = 1358.2$  [ $\{(\text{L-2H})\text{Pd}\}_2(\text{dppf})\}^+$ ].



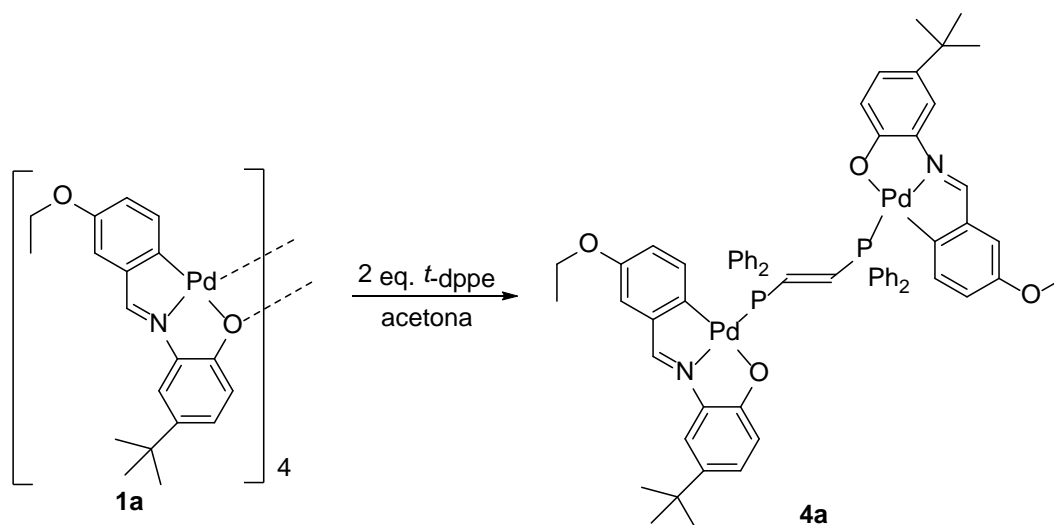
Sobre una suspensión del tetrámero **1a** en acetona (5 mL) se añadió la cantidad adecuada de fosfina. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. La disolución se concentró hasta unos 0.5 mL y, a continuación, se le añadieron 10 mL de hexano, precipitando el producto deseado como un sólido violeta, que se separó por filtración y se secó a vacío.

	Ciclometalado		Fosfina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>3a</b>	0.022	0.014	0.011	0.028

**3a**; Sólido violeta. Rto.: 48%

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 7.61 [d, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $^4J(\text{H}_i\text{P}) = 10.1$ ], 7.10 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.7$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.3$ ], 7.04 [d, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $^4J(\text{H}_2\text{H}_4) = 2.3$ ], 6.62 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 6.37 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ], 5.94 [m, 2H,  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$ ], 4.06 [t, 1H,  $\text{H}_a$ ,  $^2J(\text{H}_i\text{P}) = 11.2$ ], 3.84 [q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.9$ ], 1.37 [s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ], 1.33 [t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ]. **RMN  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 24.02 [s, 2P]. **MS-FAB**:  $m/z = 1190.4$  [ $\{(\text{L-2H})\text{Pd}\}_2(\text{dppm})\text{H}\}^+$ ].

## EXPERIMENTAL

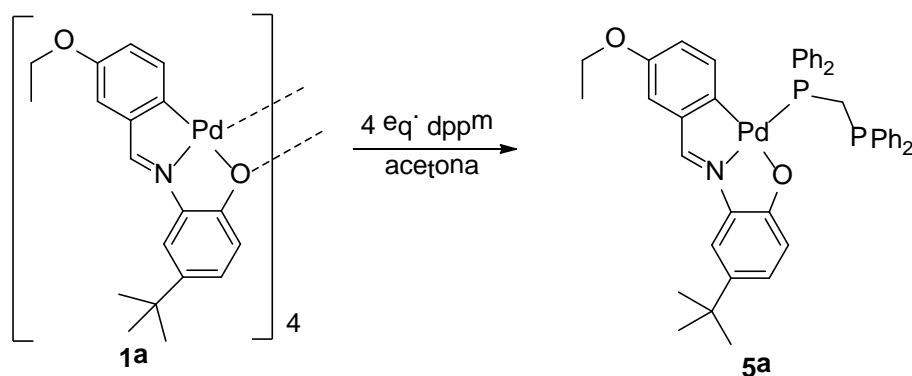
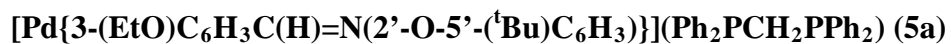


En un matraz Erlenmeyer se añade la cantidad necesaria de la fosfina sobre una suspensión en acetona (5 mL) del tetrámero **1a**. La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 86 h tras lo cual se observa la aparición de un precipitado violeta que se filtra y se separa por filtración y se seca a vacío. Las aguas madres obtenidas del filtrado se concentran en el rotavapor hasta un volumen aproximado de 0.5 mL y se añaden 10 mL de hexano, obteniéndose más producto violeta que se aísla por filtración y se seca a vacío.

	Ciclometalado		Fosfina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>4a</b>	0.023	0.015	0.0123	0.030

**4a**; Sólido violeta. Rto.: 49%

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 7.91 [d, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $^4J(\text{H}_i\text{P}) = 10.1$ ], 7.10 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 7.05 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.4$ ], 6.76 [s, 1H,  $\text{H}_2$ ], 6.33 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ], 6.05 [d, 2H,  $\text{H}_4$  y  $\text{H}_5$ ], 3.86 [q, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $^3J(\text{CH}_2\text{CH}_3) = 6.9$ ], 1.34 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ], 1.30 [s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ]. **RMN  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 31.15 [s, 2P] **MS-FAB**:  $m/z = 1201.2$  [ $\{ \{ (\text{L-2H})\text{Pd} \}_2(\text{trans-dppe}) \} \text{H} \}^+$ ].



Sobre una suspensión de acetona (5 mL) del tetrámero **1a** se añade la cantidad necesaria de dppm y se agita la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 15 h. La disolución violeta obtenida se concentra hasta un volumen de 0.5 mL y se añaden 10 mL de hexano, precipitando un sólido violeta que se separa por filtración y se seca a vacío.

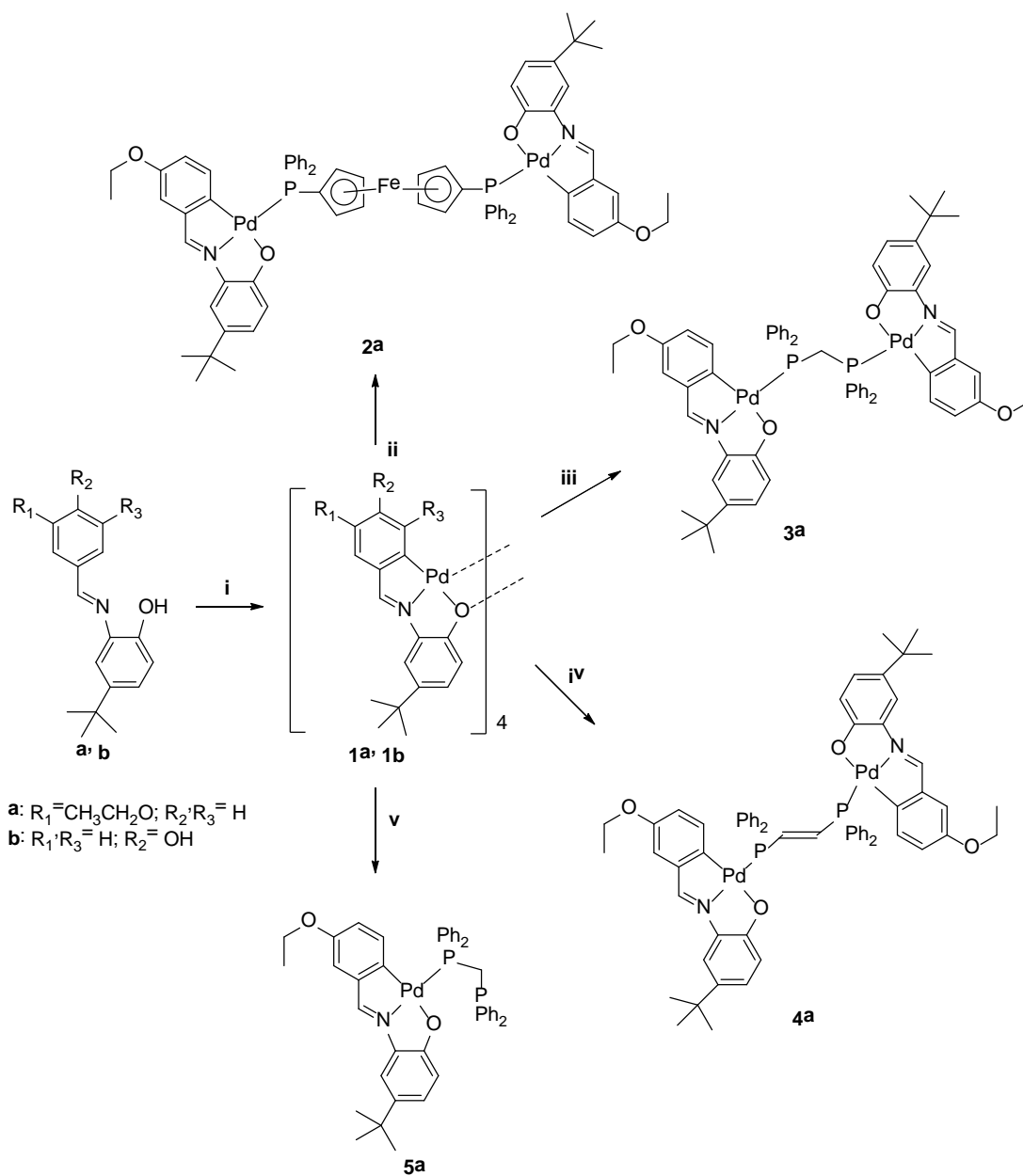
	Ciclometalado		Fosfina	
	m(g)	mmol	m(g)	mmol
<b>5a</b>	0.0187	0.012	0.0185	0.048

**5a**; Sólido violeta. Rto.: 42%

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 8.35 [d, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $^4J(\text{H}_i\text{P}) = 10.1$ ], 6.96 [dd, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H}_4\text{H}_5) = 8.8$ ,  $^4J(\text{H}_4\text{H}_2) = 2.2$ ], 6.81 [d, 1H,  $\text{H}_8$ ], 6.19 [d, 1H,  $\text{H}_5$ ], 6.12 [dd, 1H,  $\text{H}_{10}$ ,  $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.3$ ,  $^4J(\text{H}_{10}\text{H}_8) = 2.9$ ], 5.97 [d, 1H,  $\text{H}_{11}$ ]. **RMN  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$**  (121.5 MHz, DMSO,  $\delta$  ppm,  $J$  Hz):  $\delta$  = 28.10 [d, 1P], -22.32 [d, 1P]. **MS-FAB**:  $m/z$  = 788.1 [ $\{ \{ (\text{L-2H})\text{Pd} \} (\text{dppm}) \} \text{H} \}^+$ ].

## EXPERIMENTAL

### ESQUEMA I:





## **4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 4.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

#### 4.1.1. Espectroscopia IR.

Aunque, como veremos, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una de las herramientas más importantes a la hora de dilucidar la estructura de nuestros compuestos, la espectroscopía IR nos aporta datos relevantes referentes a la coordinación del grupo imino.

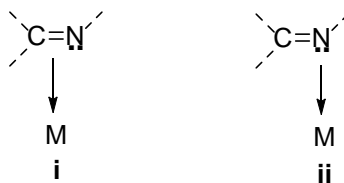
##### Estudio de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

Es una de las principales bandas a estudiar en los compuestos derivados de los ligandos imino, la cual aparece en torno a los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y resulta fundamental a la hora de comprobar si se ha producido la unión entre el átomo metálico y la agrupación  $\text{C}=\text{N}$ .

La identificación de dicha banda debida a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  es compleja. Además de encontrarse solapada con otras bandas como las de vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de anillos aromáticos, su intensidad y posición presentan importantes variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo imino tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Imina	Grado de conjugación	$\nu(\text{C}=\text{N})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
R-CH=N-R	no conjugadas (alifático)	1674-1664
Ar-CH=N-R	monoconjugada (un anillo aromático)	1656-1629
Ar-CH=N-Ar	diconjugada (dos anillos aromáticos)	1637-1613

También se debe considerar el modo de unión del grupo imino al átomo metálico<sup>1,2</sup>, puesto que el desplazamiento que se produce en la banda es distinto dependiendo de si el metal se une a través del doble enlace o de si lo hace a través del par electrónico del nitrógeno.



En la situación i, la donación de carga al metal se produce por parte del orbital  $\pi$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) enlazante, lo que provoca un debilitamiento de dicho enlace y, consecuentemente, un desplazamiento de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  hacia números de onda inferiores en el espectro de IR. A su vez, este efecto se puede ver incrementado si el ion metálico es capaz de retrodonar carga electrónica al orbital  $\pi^*$  ( $\text{C}=\text{N}$ ) del grupo imino.

<sup>1</sup> H. Onue, M. Moritani, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 431.

<sup>2</sup> H. Onue, K. Minmi, K. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, 43, 3480.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la situación **ii**, la donación de carga al metal tiene lugar a través del par electrónico libre del nitrógeno, el cual se encuentra alojado en un orbital no enlazante de éste y, por lo tanto, no influye en la constante de fuerza del enlace C=N. Sin embargo, como en el caso anterior, también en esta situación es posible una retrodonación de carga desde el metal al orbital  $\pi^*(\text{C}=\text{N})$ , con lo que finalmente habrá también una disminución en el orden de enlace, en la constante de fuerza y, consecuentemente, en la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , aunque en esta situación no será tan acusada como en el caso **i**.

De ambas situaciones, se desprende un único efecto, que supone una disminución de la frecuencia de vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y un desplazamiento de la banda hacia números de onda inferiores, respecto al ligando libre. No obstante será posible distinguirlas, ya que en el caso **i** el desplazamiento hacia números de onda más bajos será de *ca.*  $150\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el caso **ii** será de sólo  $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ .

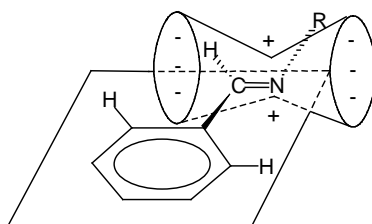
### 4.1.2. Espectroscopia de RMN.

#### 4.1.2.1. Espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ .

El estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  nos permite demostrar la unión del ligando que forma el anillo ciclotmetalado al átomo de paladio, así como la coordinación de otros ligandos a la esfera de coordinación del metal.

Como consecuencia de la coordinación del paladio al grupo imino, se produce un desplazamiento de la señal del protón imínico hacia campo alto. Además, debido a la metalación del ligando, como consecuencia de la formación del enlace  $\sigma\text{ Pd-C}$ , a expensas de un enlace C-H, se producen también cambios en el número, posición y multiplicidad de las señales de los protones del anillo aromático sobre el que se lleva a cabo dicha metalación.

En lo que a la primera consideración se refiere, la resonancia de las señales de los protones imínicos de los ligandos aparecen entre 8.9-8.0 ppm. Este valor a campo bajo es debido a que dicho protón cae dentro de la zona de desapantallamiento anisotrópico del doble enlace imínico<sup>3</sup>, tal y como se puede ver en la siguiente figura, donde se representa la zona de apantallamiento (+) y la zona de desapantallamiento (-) del doble C=N.

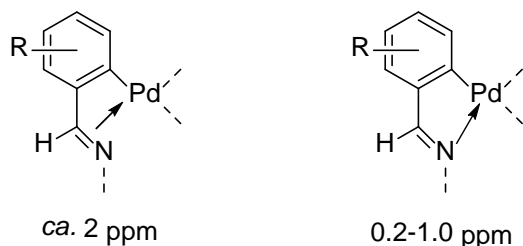


<sup>3</sup>

A. van Putten, J. W. Paulik, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 3007.

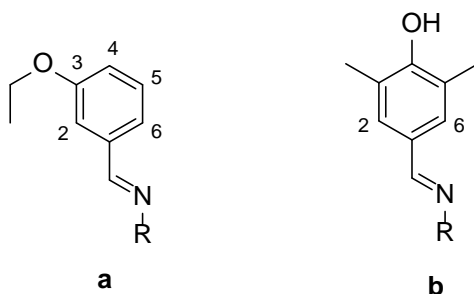
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Cuando se produce la unión del átomo de paladio al grupo C=N, se observa que esta señal se desplaza hacia campo alto con respecto a la posición del ligando libre. Este hecho permitirá, no solo confirmar que se ha llevado a cabo la unión del grupo imino al metal, sino que también nos permite deducir el modo de coordinación que tuvo lugar, ya que de acuerdo con Ustynyuk *et al.*<sup>4</sup>, en función de la magnitud de dicho desplazamiento se puede determinar si la unión tiene lugar a través del doble enlace ( $\Delta\delta$  ca. 2 ppm) o a través del par electrónico solitario del átomo de nitrógeno ( $\Delta\delta = 0.2-1.0$  ppm):



La señal del protón imínico de los compuestos derivados de los ligandos **a** y **b** aparece apantallada 0.47 y 0.57 ppm, respectivamente, con respecto a su posición en el espectro de los correspondientes ligandos libres.

Atendiendo al segundo aspecto a considerar, la formación del enlace  $\sigma$  Pd-C conlleva la desaparición de la señal correspondiente del hidrógeno que ha sido sustituido por el metal. Como consecuencia de este hecho, se produce una disminución en la multiplicidad de las señales de los protones que estaban acoplados al mismo, mientras que los patrones de acoplamiento de los demás protones no se ven modificados apreciablemente<sup>5</sup>, de manera que el análisis del espectro no solo evidencia la metalación del ligando, sino que permite analizar también la regioselectividad de dicha metalación. En el caso particular del ligando **b**, la sustitución del anillo fenílico hace equivalentes las posibles posiciones de metalación 2 y 6; sin embargo, en el ligando **a**, las posiciones 2 y 6 no son equivalentes, de modo que la metalación podría llevarse a cabo en una u otra posición.



<sup>4</sup>

Y. A. Ustynyuk, U. A. Chertov, I. V. Barinov, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, C53.

<sup>5</sup>

S. F. Dyke, S. N. Quessy, *Transition Met. Chem.*, **1982**, 7, 233.

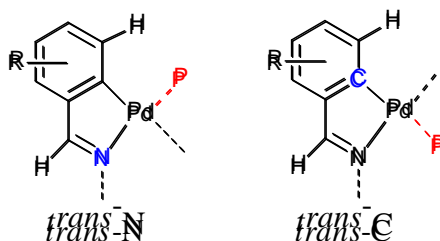
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso del ligando **a** si la metalación se produjese en la posición 2 desaparecería la señal de H2 y la multiplicidad del resto de las señales se mantendría, mientras que si la metalación tiene lugar en la posición 6, como consecuencia de la desaparición de la señal de H6, se verían modificadas la señales de los protones H4 y H5. Para el ligando **b**, si la metalación se lleva a cabo en cualquiera de las dos posiciones equivalentes, desaparecería la señal de H2 o H6, quedando una única señal singlete.

La espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  puede sernos también útil a la hora de decidir si en nuestros compuestos se ha llevado a cabo la desprotonación del grupo fenól, observándose en el caso de los derivados metalados la desaparición de la señal de dicho protón.

En el caso de las especies derivadas del compuesto **1a** con ligandos fosfina, los acoplamientos  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  aportan información estructural importante sobre dichas especies. Son especialmente significativos los acoplamientos que se observan entre el átomo de fósforo y el protón imínico y el situado en *orto* con respecto al carbono metalado.

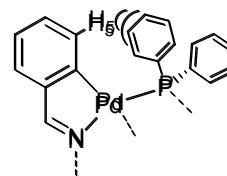
En los complejos con un único átomo de fósforo coordinado al metal, casos de derivados de difosfinas actuando como monodentadas ó bidentadas puente, son posibles dos isómeros diferentes, ya que la fosfina puede situarse *trans*-N o *trans*-C, tal y como puede verse en la figura:



En el primer caso el acoplamiento más importante se produce con el protón del grupo imino, mientras que el que tiene lugar con el protón en *orto* es de menor magnitud y, en general, no llega a observarse.

En cambio, en el caso de una disposición *trans*- al carbono la situación sería la inversa, observándose desdoblada la señal del protón en *orto*. En la mayor parte de los casos, la evidencia experimental muestra que la fosfina se sitúa en *trans* al nitrógeno, tal como cabe esperar de la menor “influencia *trans*” comparada con la del carbono.

Esta disposición se ve corroborada, por otra parte, por la posición de la señal del protón en *orto* al carbono metalado, notablemente apantallada en estos compuestos. Este apantallamiento es el resultado que ejercen sobre dicho protón las corrientes de los anillos fenílicos de los ligandos fosfina<sup>6,7</sup>.



#### 4.1.2.2. Espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P.

El estudio de los espectros de RMN de <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} de los complejos con fosfina aporta una doble información. Por un lado, permite mostrar la coordinación de la fosfina al átomo de paladio mediante la evaluación del desplazamiento a campo bajo de la/s señal/es de resonancia con respecto a su posición en el espectro de la difosfina libre<sup>8,9</sup> y, por otro lado, la disposición de la difosfina en el entorno del metal (*trans*-C o *trans*-N) por comparación con los espectros obtenidos en complejos similares.

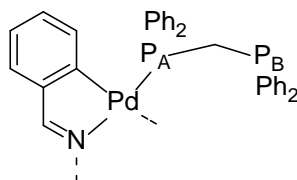
En la siguiente tabla aparecen los desplazamientos químicos de las fosfinas empleadas en este trabajo:

Fosfina	Abreviatura	δ(P)/ppm
Bis(difenilfosfina)metano	dppm	-24.2
Bis(difenilfosfina)ferroceno	dppf	-16.5
<i>trans</i> -1,2-Bis(difenilfosfina)etano	<i>t</i> -dppe	-9.3

Disolvente utilizado para realizar los espectros fue CD<sub>3</sub>Cl.

Como se ha comentado en la introducción, en el caso de los ligandos difosfina nos podemos encontrar con tres posibles modos de coordinación de dichos ligandos a través de los átomos de fósforo: monodentado, bidentado puente y bidentado quelato, de modo que la señal de dichos átomos de fósforo en el espectro de RMN de <sup>31</sup>P-{<sup>1</sup>H} varía de una situación a otra.

Ligando monodentado: cada átomo de fósforo tiene un entorno químico diferente, por tanto cabe esperar una señal diferente para cada fósforo. En este caso aparecen dos dobletes asignables uno al átomo de fósforo coordinado al metal (el más desapantallado) y el otro que se asigna al átomo de fósforo no coordinado.



<sup>6</sup> J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, M. Camino Rodríguez, J.M. Ortigueira, J.J. Fernández y M. López-Torres; *J. Organomet. Chem.*, **479** (1994) 37.

<sup>7</sup> J.M. Vila, M. Gayoso, M.T. Pereira, A. Romar, J.J. Fernández y M. Thornton-Pett; *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 385.

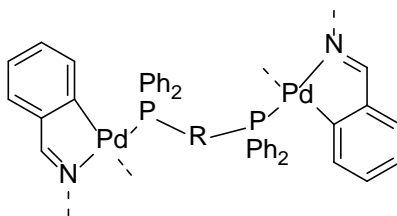
<sup>8</sup> S.P. Molnar y M. Onchin; *J. Organomet. Chem.*, **16** (1969) 196.

<sup>9</sup> P.E. Garrou; *Chem. Rev.*, **81** (1981) 229.

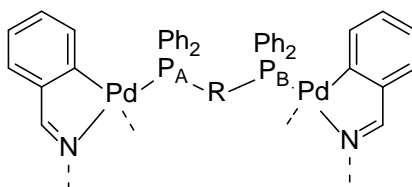
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ligando bidentado puente: Existen dos posibilidades:

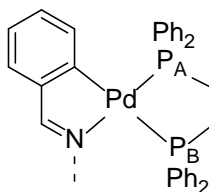
i) Que cuando se enlaza la difosfina al compuesto ciclometalado para actuar como puente, ambas unidades enlazadas sean idénticas<sup>10</sup>. Si esto ocurre, cabe esperar que se obtenga un singlete ya que ambos fósforos serían equivalentes, tendrían el mismo entorno químico.



ii) Que la difosfina enlace dos compuestos distintos<sup>11</sup>. En este caso también actuaría como puente pero ambas unidades no serían equivalentes. Si esto ocurriese, en los espectros tendrían que observarse dos señales distintas que se producirían por el acoplamiento entre ambos fósforos.



Ligando bidentado quelato: Cuando la difosfina actúa como ligando bidentado quelato<sup>12</sup>, en el espectro se observarían dos señales dobletes, puesto que los átomos de fósforo no presentan el mismo entorno de coordinación y acoplarán entre ellos.



Para estos últimos compuestos, de acuerdo con el hecho de que un ligando con mayor influencia *trans* desplaza la resonancia de un átomo de <sup>31</sup>P a campo más alto, la señal doblete a campo más alto corresponderá al átomo de fósforo en *trans* al carbono fenílico P<sub>B</sub>, mientras que la señal doblete a campo más bajo corresponderá al átomo de fósforo en *trans* nitrógeno imínico<sup>13,14</sup> P<sub>A</sub>.

<sup>10</sup> “Complejos Ciclometalados de Pd(II): Funcionalización y comportamiento como metaloligandos”. Tesis doctoral de Nina Gómez Blanco, Universidade da Coruña, **2010**.

<sup>11</sup> S. Jamali, S. Masoud Nabavizadeh, M. Rashidi, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5441.

<sup>12</sup> R. Ares, M. López-Torres, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. T. Pereira, J. M. Vila, L. Naya, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 4197.

<sup>13</sup> H. Mizuno, M. Kita, J. Fujita y M. Nonoyama; *Inorg. Chim. Acta*, **202** (1992) 183.



#### 4.1.2.3. Espectroscopia de RMN de $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ .

La espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  ha servido de apoyo para confirmar las estructuras propuestas sobre la base de otras técnicas. En este sentido han sido de gran utilidad los experimentos DEPT 135, ya que en ellos deja de observarse la señal de los carbonos cuaternarios y se invierte la de los carbonos secundarios, lo que ha permitido confirmar la metalación en el C6, que pasa de carbono terciario a cuaternario.

La metalación del ligando provoca también un acusado desplazamiento hacia campo bajo de la señal del carbono que la experimenta<sup>15</sup>, desplazamiento que se observa también, en menor magnitud, en los carbonos adyacentes. Menos acusado es el desplazamiento químico del carbono imínico que confirma también la coordinación al metal<sup>16,17</sup>.

De igual modo, resulta de gran utilidad a la hora de determinar la coordinación al metal del segundo heteroátomo, ya que, en general, provoca el desplazamiento de la señal, no sólo de este, sino de los carbonos contiguos por efecto inductivo. Así, en los espectros de los derivados de los ligandos con anillo de fenol se observa el desplazamiento del carbono C-OH, en este caso a campo bajo, lo que aporta una prueba complementaria de la formación del segundo anillo quelato.

---

<sup>14</sup> P. S. Pregosini, R. W. Kuntz,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$  NMR of Yransition Metal Phosphine Complexes, in P. Diehl, E. Fluck y R. Kosfeld (eds.), NMR, Vol. 16, Springer, Berlin, 1979.

<sup>15</sup> A. Albinati, *Organometallics*, **1990**, 9, 379.

<sup>16</sup> P. J. Steel, G. B. Caygill, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327, 101.

<sup>17</sup> K. Selvakumar, S. Vancheesan, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3979.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1.3. Espectrometría de masas.

Esta técnica puede resultar muy útil debido a que aporta información acerca de la composición, la estructura y las relaciones isotópicas de los átomos en los complejos.

Los espectros de masas de los compuestos de esta memoria han sido obtenidos mediante la técnica de bombardeo por átomos rápidos seguido de detección de los iones positivos, denominada **FAB**<sup>+</sup>. La determinación estructural se ha hecho de acuerdo con la observación de los iones moleculares  $[M]^+$  y pseudomoleculares  $[MH]^+$ , y de otros fragmentos característicos generados en el proceso de bombardeo. El estudio se ve favorecido por la comparación de los patrones isotópicos de los picos registrados con los obtenidos por simulación a partir de las fórmulas propuestas y que permite corroborar la composición sugerida para cada molécula o sus fragmentos<sup>18</sup>. Las señales de los fragmentos que contienen el átomo de paladio se identifican con facilidad al presentar patrones que cubren aproximadamente un intervalo de  $m/z$  de 10 uma/e, debido a la presencia de numerosos isótopos de este elemento, de hecho, el isótopo más abundante es el <sup>106</sup>Pd, con un 27.3%, pero existen otros cuatro isótopos con una abundancia relativa superior al 10%<sup>19</sup>.

---

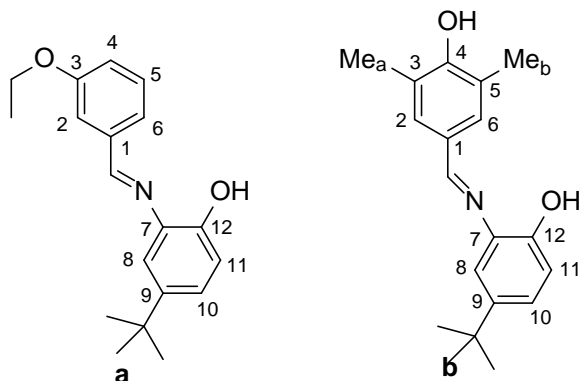
<sup>18</sup> L. Tusek-Bozic, M. Curic, P. Traldi, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 254, 49.

<sup>19</sup> D. R. Lide (ed.), *"Handbook of Chemistry and Physics"*, CRC Press, **2008**, 89ª Ed.

## 4.2. LIGANDOS **a** Y **b**, Y SUS COMPLEJOS DERIVADOS

### 4.2.1. Ligandos **a** y **b**.

Los ligandos **a** y **b** se obtienen por condensación de las cantidades adecuadas de la amina con el aldehído correspondiente.



En los espectros de IR se observa una banda *ca.*  $1622\text{ cm}^{-1}$  y  $1621\text{ cm}^{-1}$  para los ligandos **a** y **b**, respectivamente, característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  muestran una señal singlete a 8.77 ppm en el caso del ligando **a** y a 8.52 ppm para el ligando **b**, asignada al protón imínico; dichas señales aparecen a campo bajo como consecuencia del desapantallamiento anisotrópico del enlace  $-\text{C}=\text{N}-$ . En ambos casos se observa a 8.70 ppm y 8.56 ppm una señal singlete para los ligandos **a** y **b**, respectivamente, correspondiente al protón del grupo  $-\text{OH}$ . En el espectro del ligando **a** la señal del protón H2 aparece a 7.65 ppm como un multiplete. A 7.55 y a 7.40 ppm se observan un doblete y un triplete que se asignan a los protones H6 [ $^3J(\text{H}_6\text{H}_5) = 7.70\text{ Hz}$ ] y H5 [ $^3J(\text{H}_5\text{H}_4) = 7.90\text{ Hz}$ ], respectivamente. La señal del protón H4 se observa como un multiplete centrado a 7.06 ppm.

En el caso particular del espectro del ligando **b** se observa un singlete a un desplazamiento de 7.61 ppm que integra por dos protones, y se asigna a H2 y H6, los cuales presentan un entorno químico idéntico.

En cuanto a las señales de los protones del anillo fenílico que contiene el grupo fenol, muestran desplazamientos y un patrón de acoplamiento muy similar en ambos ligandos. Para el ligando **a** observamos a 7.19 ppm un doblete que corresponde a H8 [ $^4J(\text{H}_8\text{H}_{10}) = 2.35\text{ Hz}$ ]; a 7.10 ppm un doblete asignado a H10 [ $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.55\text{ Hz}$ ] y, por último, un doblete a 6.80 ppm correspondiente a H11.

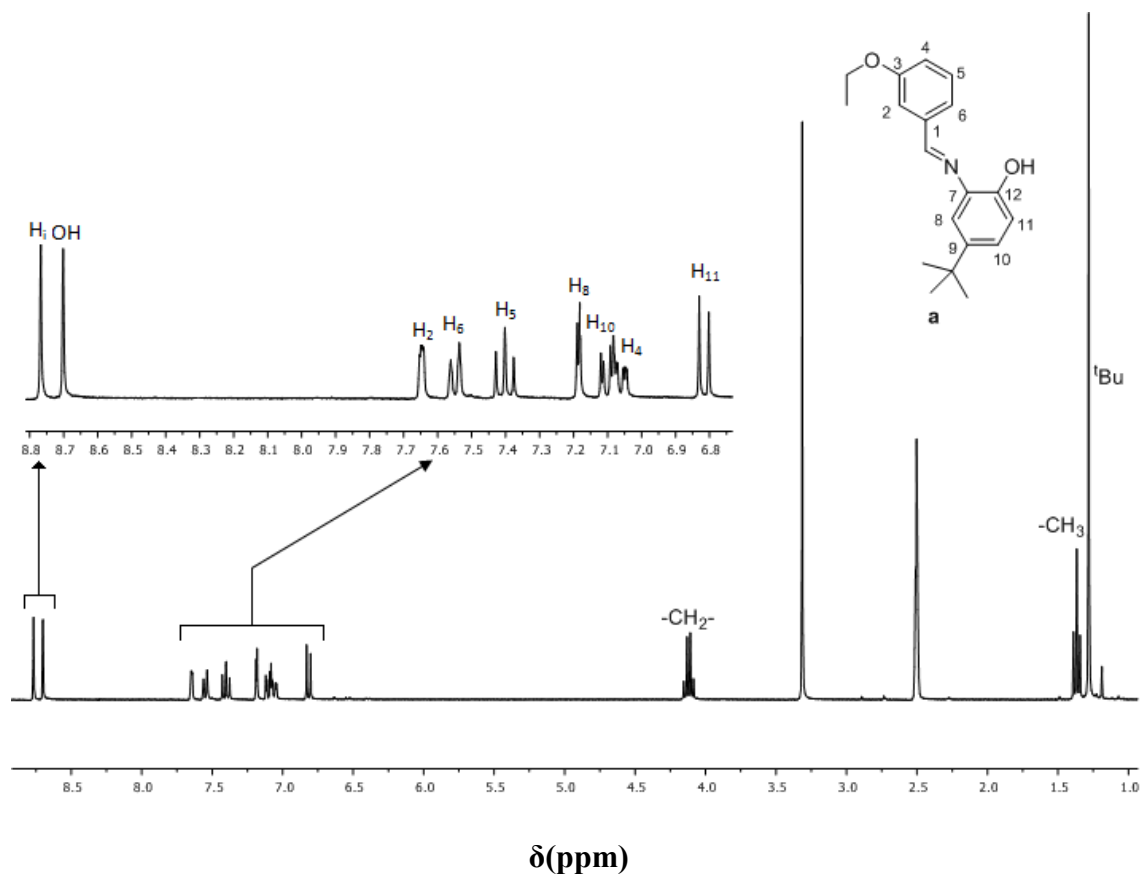
En el caso del ligando **b**, el patrón de señales como ya comentamos es similar pero los desplazamientos son de 7.11, 7.04 y 6.78 para H8 [ $^4J(\text{H}_8\text{H}_{10}) = 2.40\text{ Hz}$ ], H10 [ $^3J(\text{H}_{10}\text{H}_{11}) = 8.40\text{ Hz}$ ] y H11, respectivamente.

Por otro lado, a campo alto, en el espectro del ligando **a** se observa un cuadruplete a 4.11 ppm y un triplete a 1.37 ppm que se corresponden con los protones  $-\text{CH}_2-$  [ $^3J(\text{CH}_2-\text{CH}_3) = 6.90\text{ Hz}$ ] y a  $-\text{CH}_3$ , respectivamente, del grupo etoxilo. Y para el

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

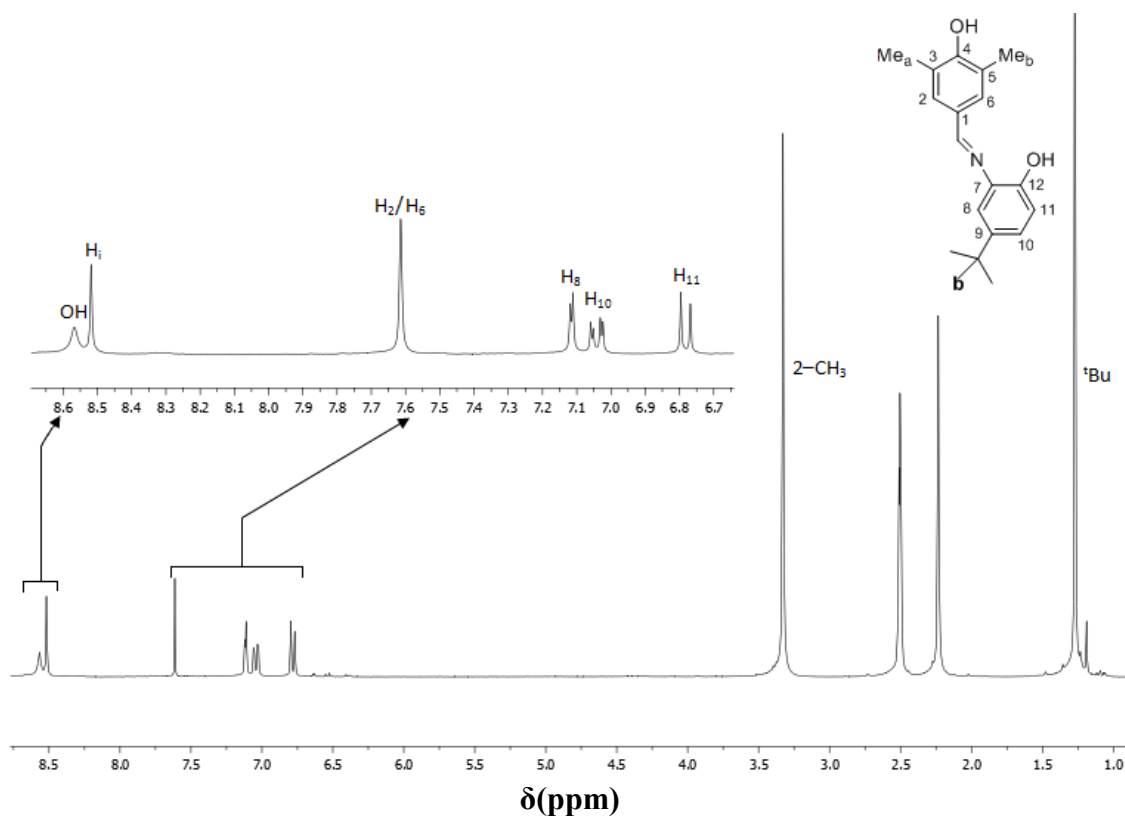
espectro del ligando **b** se observa un singlete a 3.31 ppm que integra por seis protones y se asigna a los Me<sub>a</sub> y Me<sub>b</sub>.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de ambos ligandos, la señal del grupo *tert*-butilo aparece como un singlete a *ca.* 1.28 ppm.

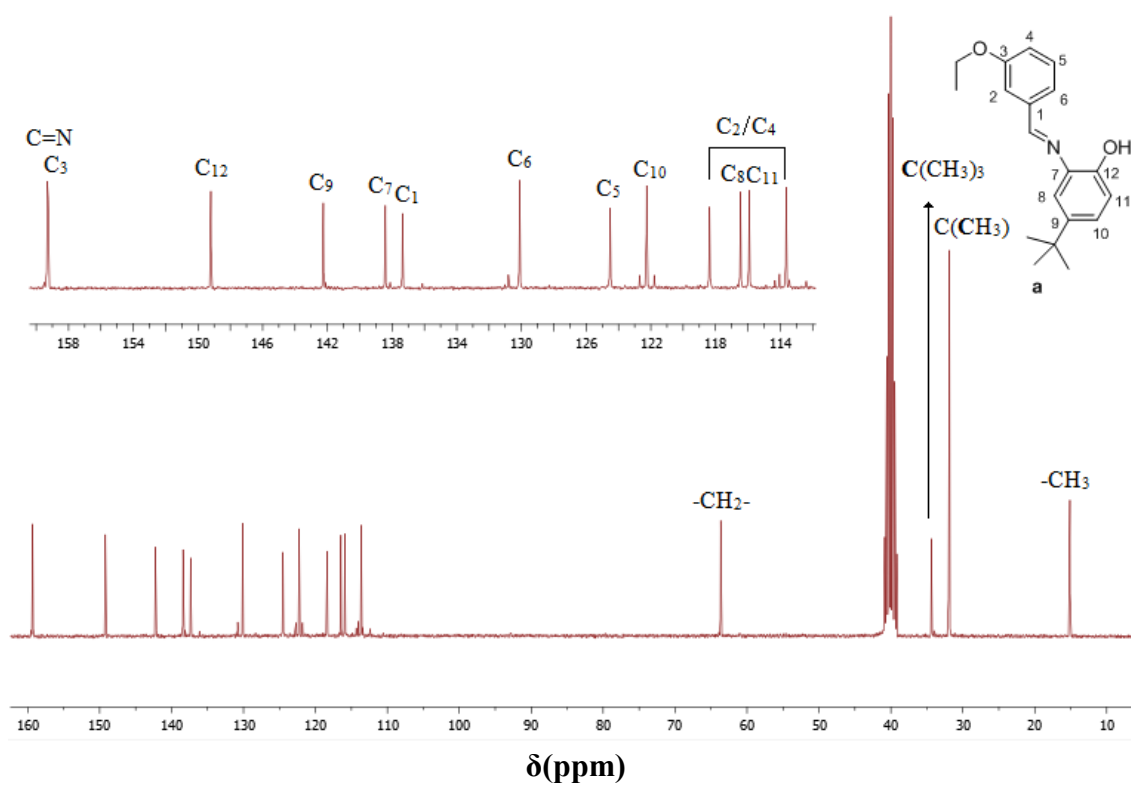


Espectro de RMN de <sup>1</sup>H en DMSO del ligando **a**

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO del ligando **b**.



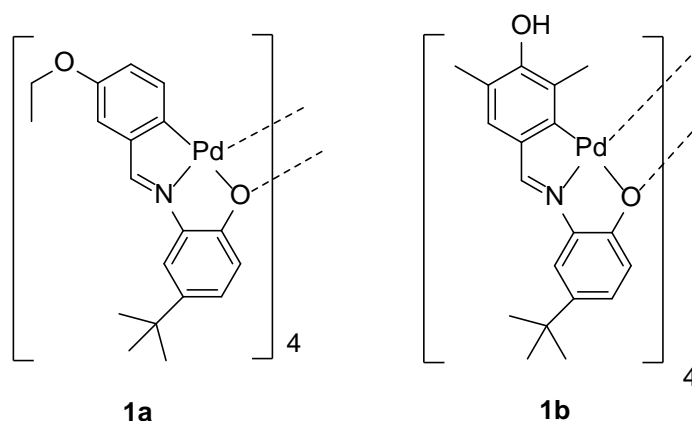
Espectro de RMN de  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  en DMSO del ligando **a**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los espectros de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$  destacaremos las siguientes señales: carbono imínico a 159.1 ppm, C12 (C-OH) alrededor de 1490 ppm, C6 *ca.* 129.9 ppm y C5 *ca.* 124.6 ppm.

### 4.2.2. Complejos tetranucleares [C,N,O] **1a** y **1b**.

Los ligandos **a** y **b** reaccionan con acetato de paladio (II) en tolueno y bajo atmósfera de Ar a 60°C para dar lugar a los compuestos **1a** y **1b**.

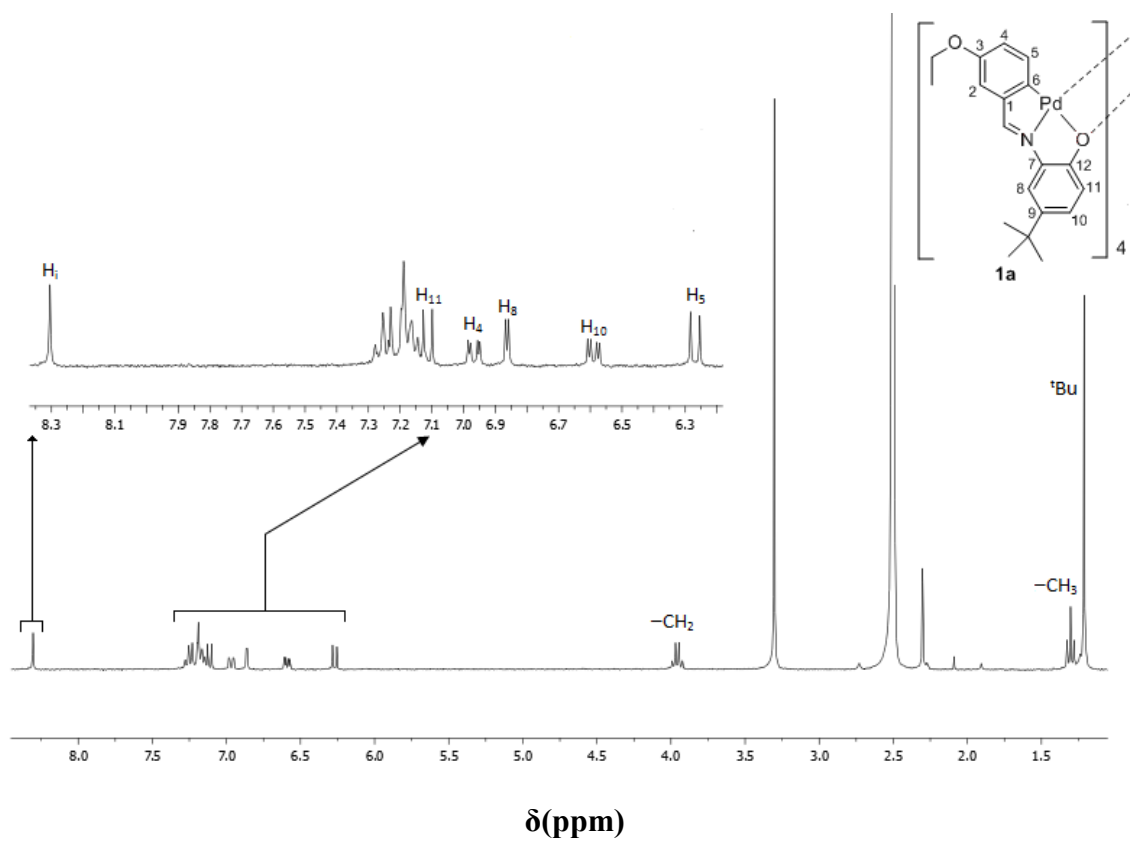


Los espectros de IR muestran la banda de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a 1603  $\text{cm}^{-1}$  en el caso del compuesto **1a** y a 1602  $\text{cm}^{-1}$  para el **1b**. Dichas bandas están desplazadas a números de onda más bajos en comparación con los ligandos libres, debido a la coordinación del metal con el grupo  $\text{C}=\text{N}$  a través del par electrónico del átomo de nitrógeno.

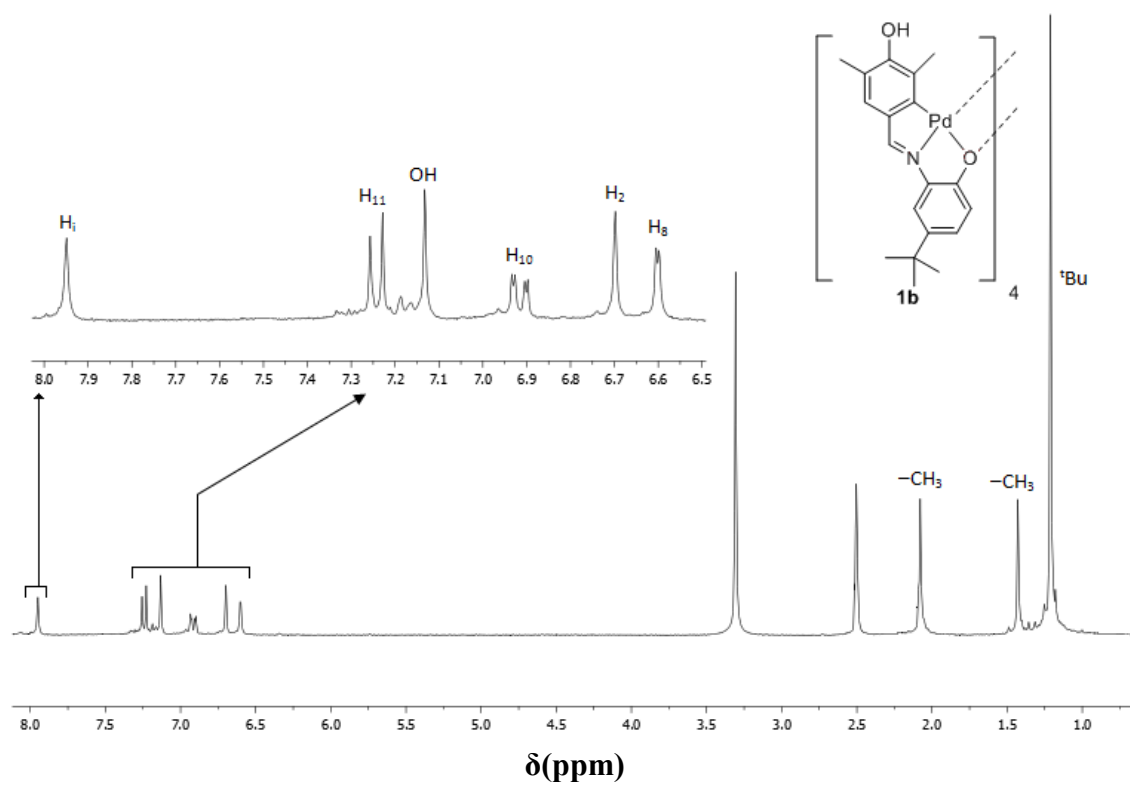
Esta suposición se ve corroborada por el hecho de que en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de dichos complejos la señal del protón imínico se desplaza hacia campo alto con respecto al ligando libre *ca.* 0.5 ppm.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos compuestos se observa la desaparición de la señal del protón H6, indicativo de la formación del enlace Pd-C6 con la consecuente simplificación del resto de las señales del anillo metalado con respecto a los espectros de los ligandos libres. Además de dicha señal también desaparece la asignada al grupo  $-\text{OH}$ . En concordancia con los datos anteriores el RMN de  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ , muestra el desplazamiento de las señales correspondientes al carbono azometínico, al C6 y al C12 a campo bajo respecto al caso de los ligandos libres.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

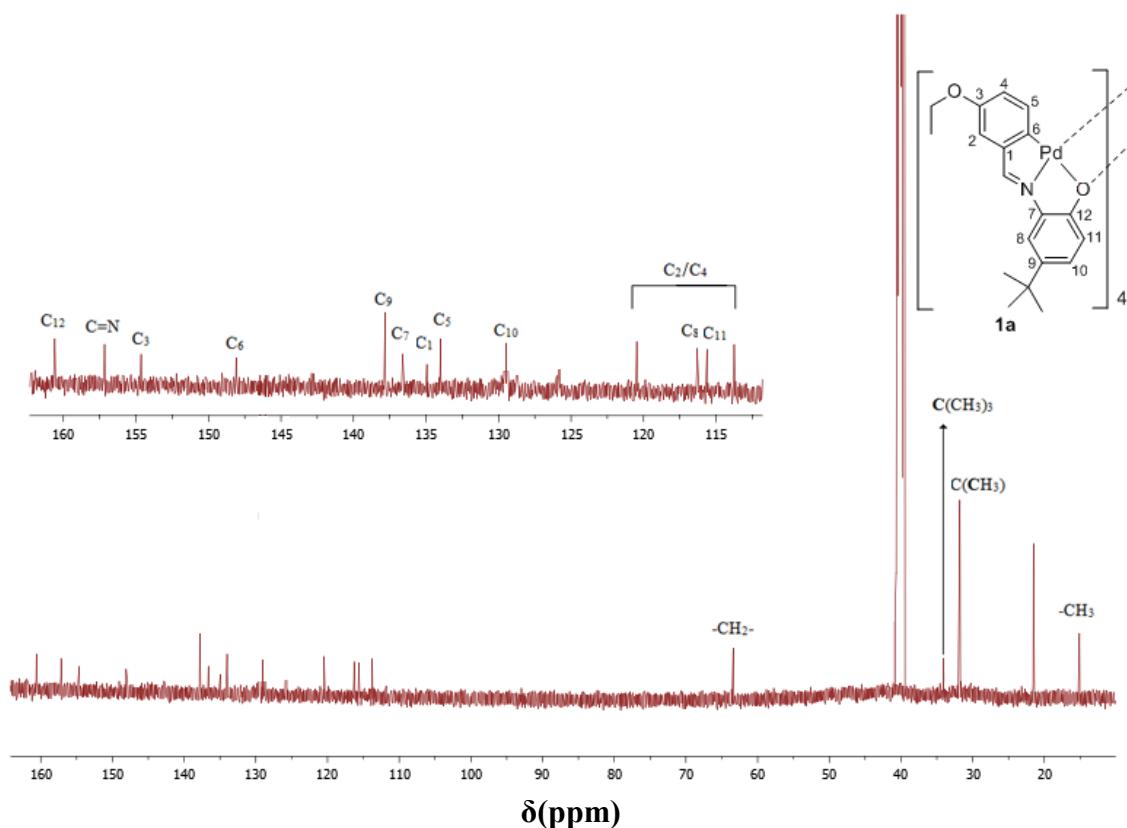


Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en DMSO del ciclometalado **1a**.



Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en DMSO del ciclometalado **1b**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

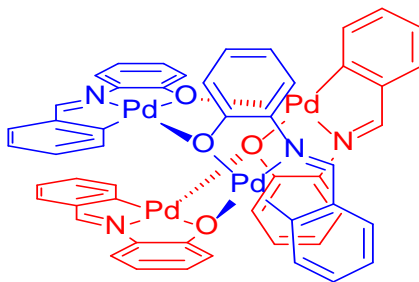


Teniendo en cuenta los anteriores datos, podemos concluir que el ligando se encuentra coordinado al Pd a través del carbono C6, del nitrógeno imínico, y de un par solitario del oxígeno fenólico que se ha desprotonado, actuando entonces como ligando tridentado tipo [C,N,O].

Dada la tendencia del Pd(II) a formar complejos planocuadrados, nos queda por deducir quién ocupa la cuarta posición de coordinación de dicho átomo metálico. Una posibilidad a tener en cuenta es que esa posición la esté ocupando un ligando acetato procedente del agente metalante empleado en la ciclometalación; pero ni los espectros de IR, ni los de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$  muestran la presencia de ligandos acetato. Además, no se detecta la presencia de cualquier otra especie que no sea el paladio y el ligando orgánico.



Por similitud con otros compuestos derivados de ligandos similares sintetizados por nuestro grupo, cuyas propiedades espectroscópicas se han mostrado idénticas a las de nuestros derivados<sup>1-3</sup>, se puede concluir que es el oxígeno fenólico de otra unidad ciclometalada el que ocupa esa cuarta posición de coordinación, actuando como bidentado puente entre dos subunidades (L-2H)Pd, dando lugar a una estructura tetramérica en la que las unidades ciclometaladas se encuentran paralelas enfrentándose dos a dos.



Esto justificaría el fuerte desplazamiento hacia campo alto que experimentan las señales de los protones imínicos, ya que el grupo imino de cada subunidad queda sometido al efecto de las corrientes de anillo del ligando de la subunidad que está situada enfrente. Este mismo desplazamiento a campo alto se puede observar en una de las señales de los protones de los grupos metilo del compuestos ciclometalado **1b**: en el caso del ligando libre, dichos protones aparecen como una señal singlete que integra por 6 protones a 3.31 ppm, y en el espectro del derivado metalado, aparecen ahora como dos señales diferentes, una de ellas desplazada a campo alto, a 1.43 ppm, y la otra a 2.10 ppm., lo cual se debe a que, en cada grupo metilo, cada átomo de hidrógeno tiene un entorno químico distinto en la estructura tetramérica, uno se sitúa hacia “dentro”, entre dos fragmentos ciclometalados paralelos, y el otro hacia “fuera”. Esto se ve corroborado por sus espectros de RMN de <sup>13</sup>C, en los que la señal de los grupos metilo aparece en el ligando libre como un singlete a 17.0 ppm mientras que en el caso del derivado cilometalado se observan dos señales a 16.8 y 13.12 ppm.

Las señales del anillo del fenol también se ven afectadas por esta disposición, en especial la señal correspondiente al protón H8 que se desplaza 0.33 y 0.51 ppm, para **1a** y **1b**, respectivamente hacia campo alto, al igual que las señales de los protones H10 y H11 que se desplazan entre 0.12 y 0.51 ppm.

De acuerdo con la naturaleza tetramérica de los complejos en los espectros de masas FAB se observa el pico correspondiente al ion molecular [ $\{(L-2H)Pd\}_4\]^+$ , a m/z 1607.1 tanto para **1a** como para **1b**.

<sup>1</sup> N. Gómez-Blanco, J. J. Fernández, A. Fernández, D. Vázquez-García, M. López-Torres, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3071.

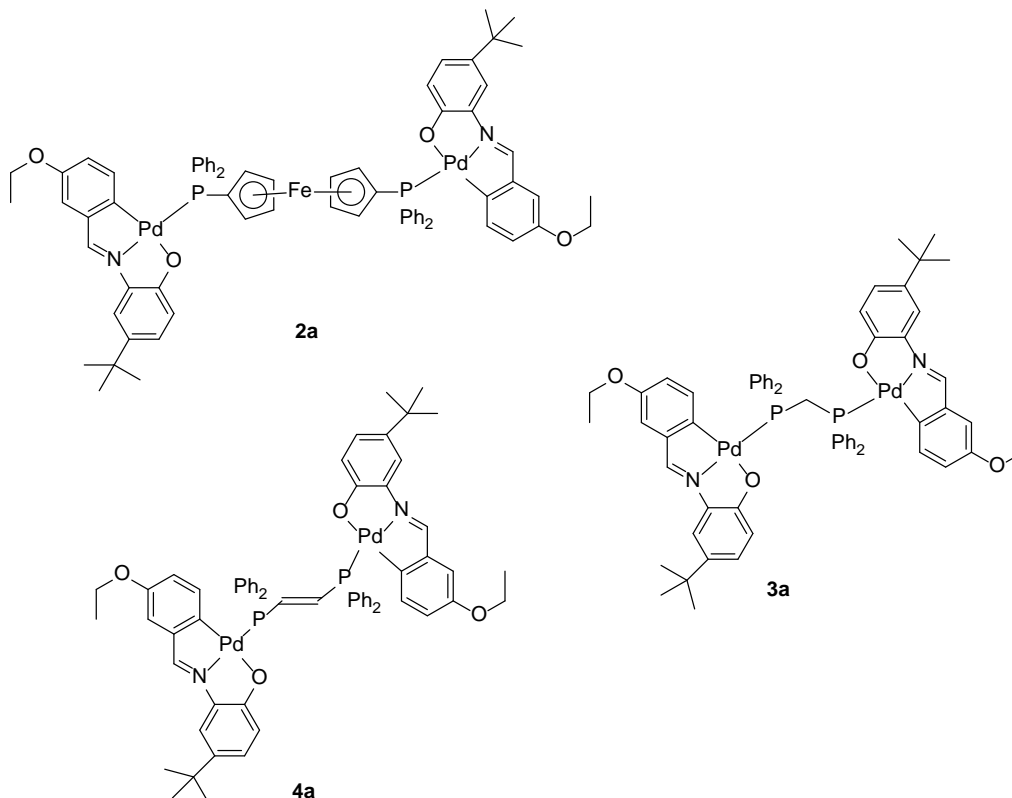
<sup>2</sup> J. Martínez, L. A. Adrio, J. M. Antelo, J. M. Ortigueira, M. T. Pereira, J. J. Fernández, A. Fernández, J. M. Vila, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2721.

<sup>3</sup> A. Fernández, D. Vázquez-García, J. J. Fernández, M. López-Torres, A. Suárez, S. Castro-Juiz, J. M. Vila, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 398.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.2.3. Complejos dinucleares con difosfinas puente 2a, 3a y 4a.

La reacción entre el compuesto ciclometalado tetranuclear **1a** y las difosfinas dppf, dppm y *t*-dppe, en relación molar 1:2 conduce a los complejos **2a**, **3a** y **4a**, respectivamente, cuya estructura molecular es la indicada:



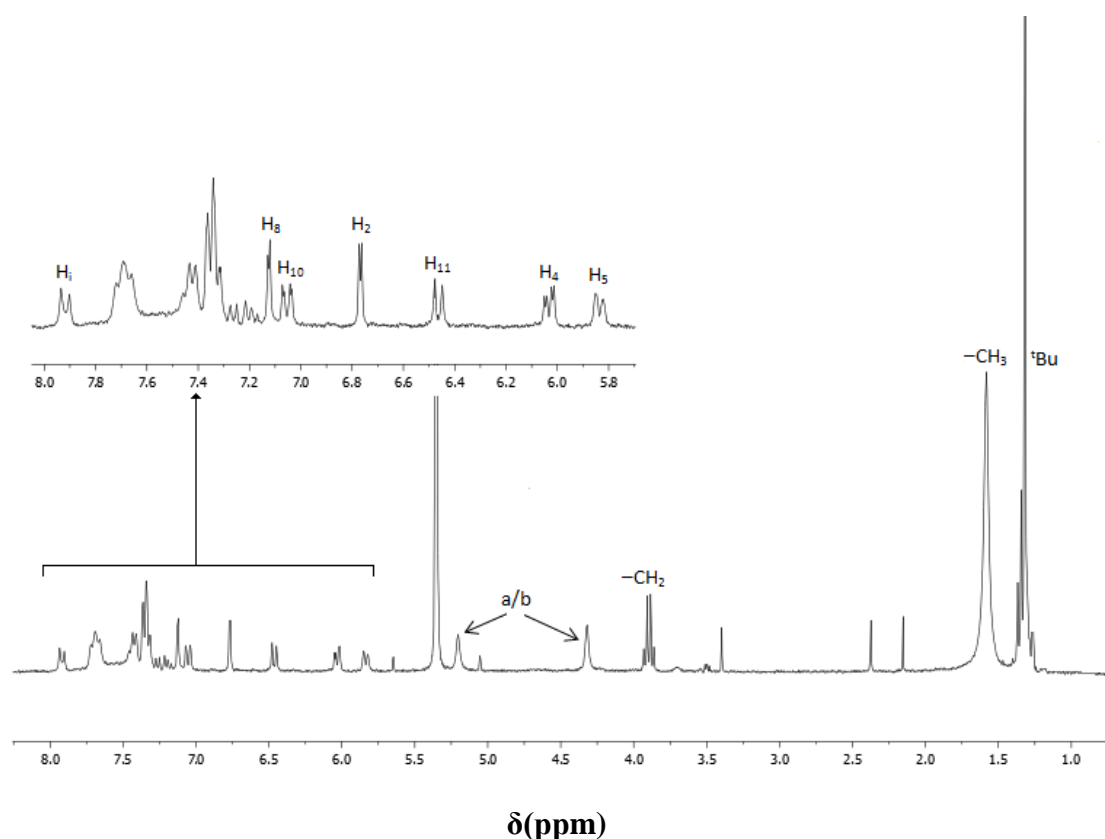
Los espectros de masas concuerdan con la formulación propuesta, ya que se observan los correspondientes picos de los iones moleculares  $[\{(L-2H)Pd\}_2(dppf)]^+$  para **1a**,  $[\{(L-2H)Pd\}_2(trans-dppe)]H^+$  para **2a** y  $[\{(L-2H)Pd\}_2(dppm)]H^+$  para **3a**, (en los dos últimos casos los complejos se encuentran protonados) a unos valores de  $m/z$  de 1358.2, 1190.4 y 1201.2, respectivamente.

La posición de la banda  $\nu(C=N)$  en los espectros de IR de los tres compuestos nos muestra que se mantiene el enlace Pd-N. Este hecho que se ve corroborado por el desplazamiento de la señal del protón imínico entre 0.85 y 1.16 ppm con respecto a su posición en los espectros de RMN de  $^1H$  de los ligandos libres. Además dichas señales aparecen como dobletes por acoplamiento con el átomo de fósforo, con una constante de acoplamiento de  $^4J(H_iP) = 10.10$  Hz para los derivados **3a** y **4a**, y de  $^4J(H_iP) = 9.70$  Hz para el derivado **2a**. Estos valores relativamente altos de dicha constante, permite confirmar que el ligando difosfina se encuentra en disposición *trans*-N.

Además, el desplazamiento de esta señal a campo alto con respecto a su posición en el tetrámero de partida **1a**, muestra que ha desaparecido el apantallamiento que se observaba en este último como consecuencia de la estructura del tetrámero (*vide supra*), lo que concuerda con la naturaleza dimérica que se deduce de sus espectros de masas.

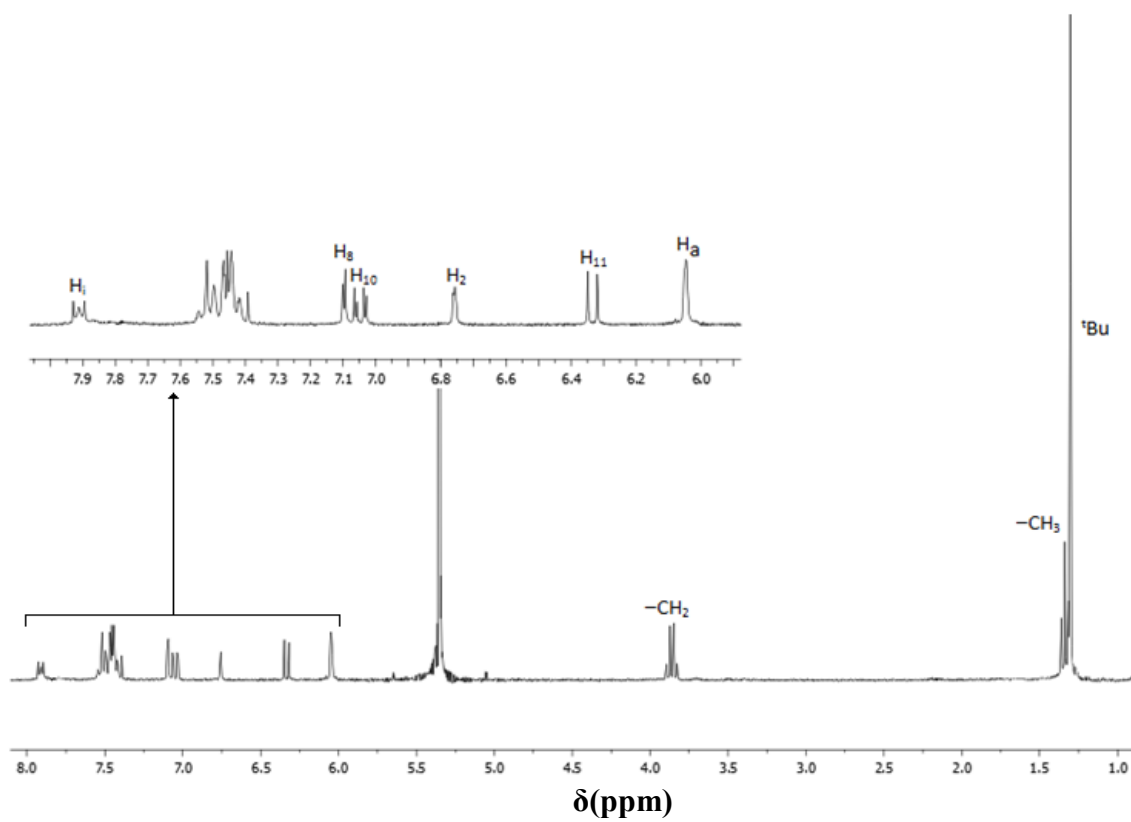
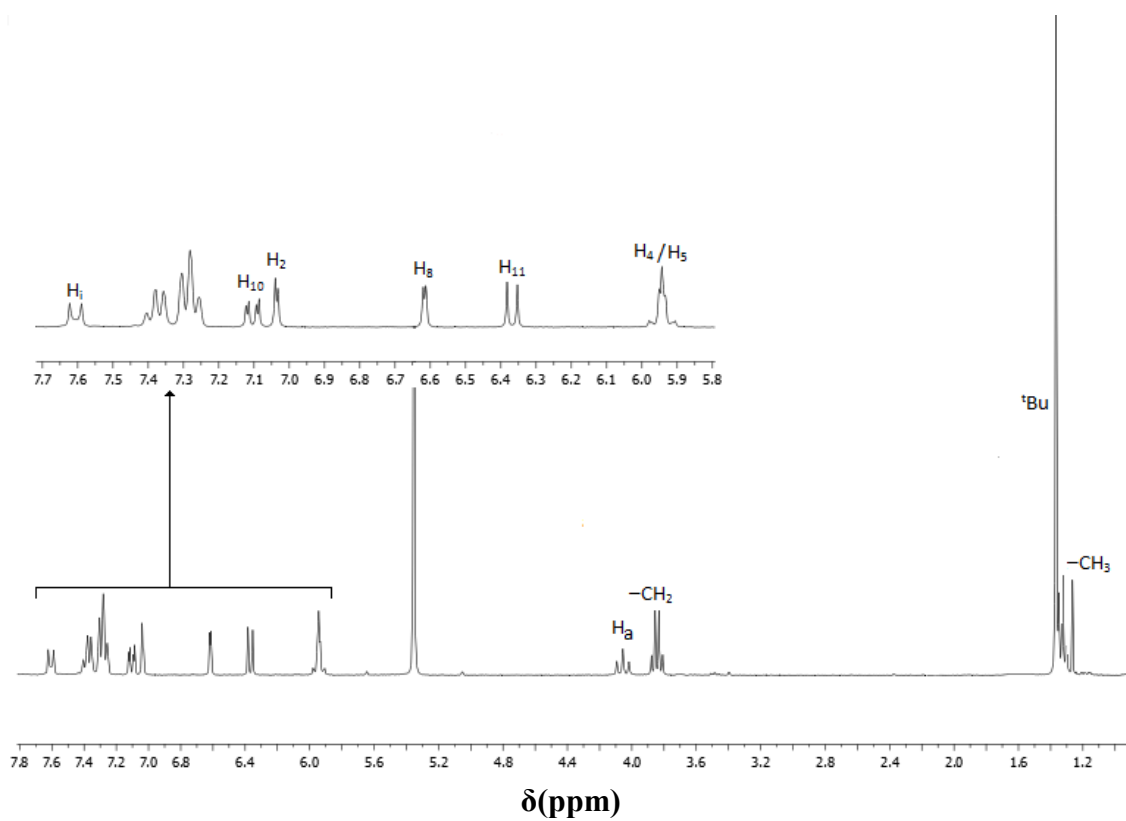
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso particular del compuesto **2a**, su espectro de RMN de protón muestra que la señal del protón H5 aparece desdoblada por acoplamiento con el átomo de  $^{31}\text{P}$  de la difosfina  $^4J(\text{H}_5\text{P}) = 8.4$ , lo que corrobora que se mantiene la coordinación del ligando al paladio a través de C6. Dicha señal aparece además desplazada a campo alto debido al apantallamiento que ejercen los anillos fenílicos de la fosfina, como consecuencia de las corrientes de anillo, lo que indica que dicho ligando se encuentra en una disposición *trans* al nitrógeno. Por otro lado, aunque en los espectros de **3a** y **4a** no se aprecia el acoplamiento de dicho protón con el átomo de fósforo, se mantiene el desplazamiento a campo alto lo que nos indica que, además de mantenerse el enlace Pd-C6, la disposición relativa de la fosfina es la misma que en **2a**.



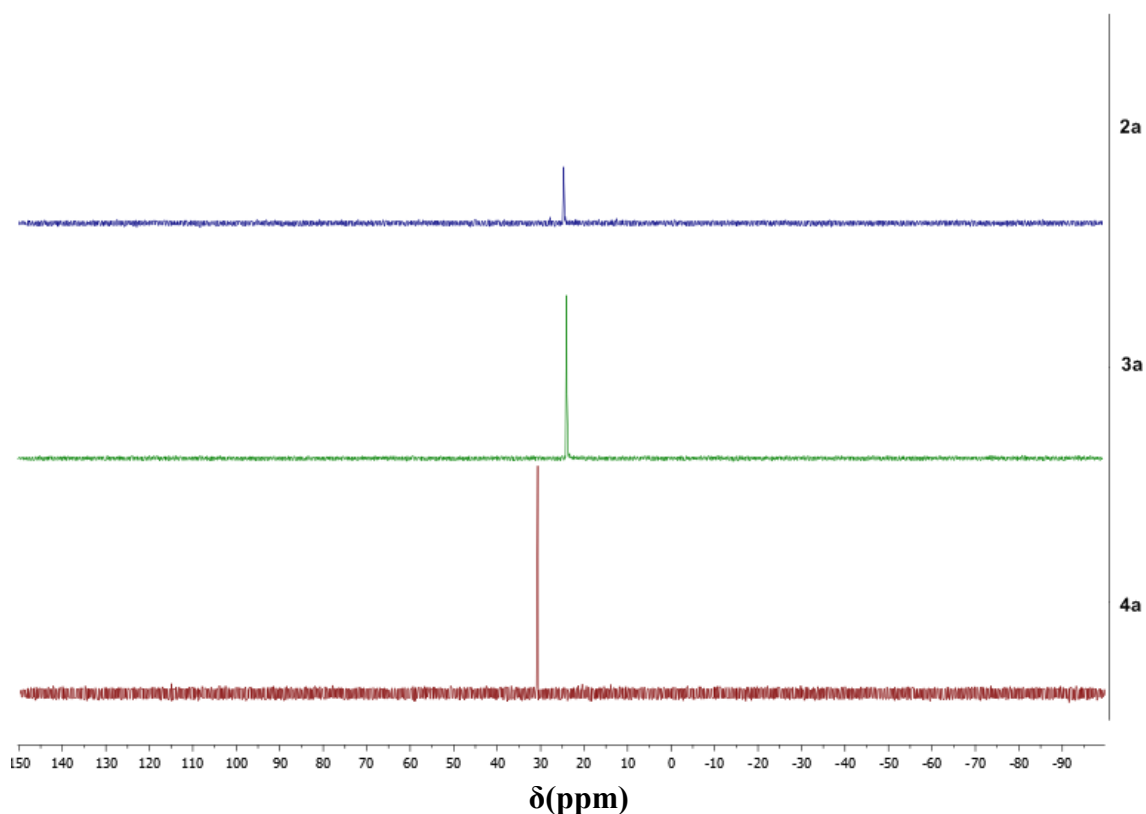
Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de la difosfina **2a**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  muestran todos un único singlete a 24.7, 24.02 y 31.15 ppm para **2a**, **3a** y **4a**, respectivamente, desplazados a campo bajo con respecto a la señal correspondiente de la difosfina libre, lo que nos indica que ambos átomos de fósforo están coordinados al paladio y que el entorno químico de los mismo es idéntico.

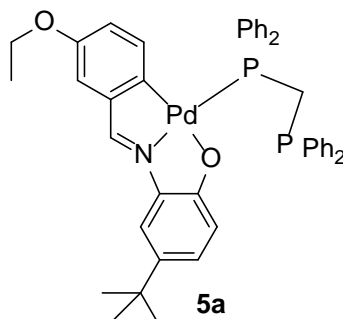


Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de las difosfinas **2a**, **3a** y **4a**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

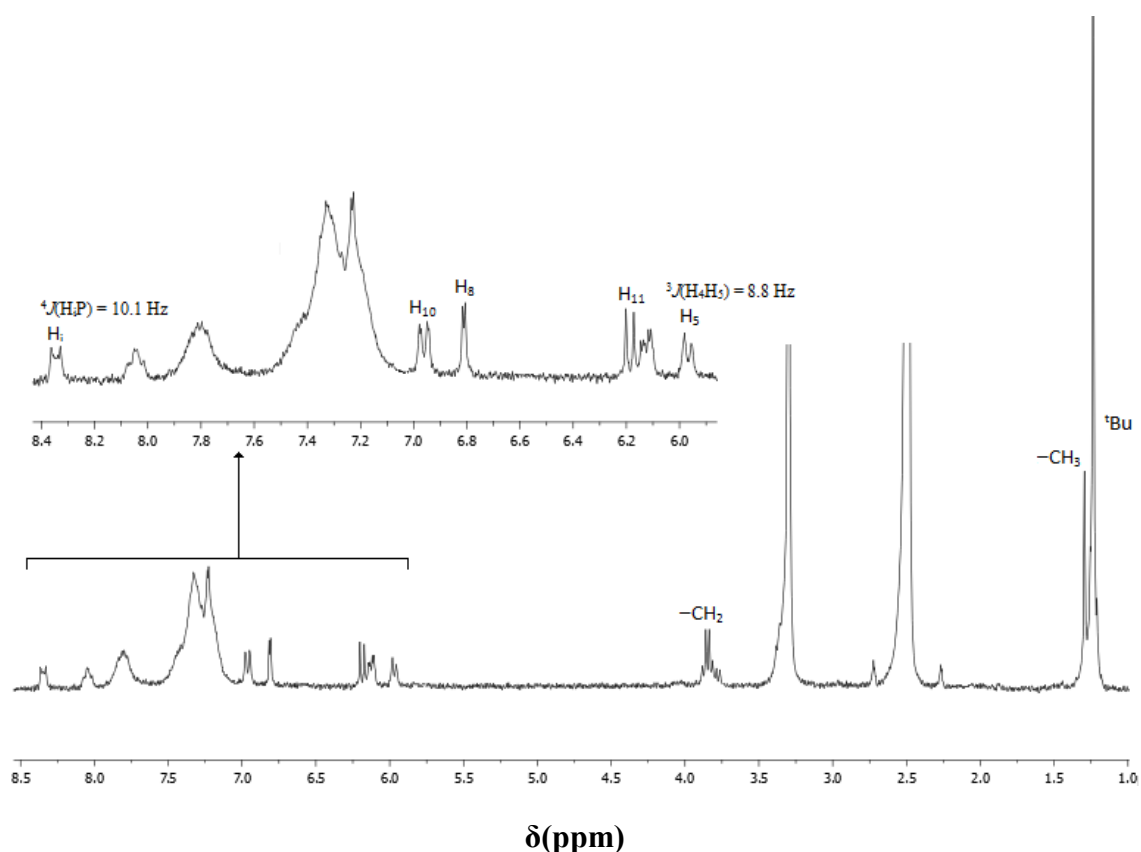
### 4.2.4. Complejo mononuclear con dppm terminal 5a.

La reacción del compuesto ciclometalado tetramérico **1a** con la difosfina dppm en relación molar 1:4 conduce a la obtención complejo **5a**, cuya estructura es la que se propone a continuación:



La espectrometría de masas muestra la señal correspondiente al catión del complejo  $[\{(L-2H)Pd\}(dppm)]H^+$  a un valor de  $m/z$  de 788.1, cuyo patrón isotópico concuerda con lo esperado para dicha estructura mononuclear.

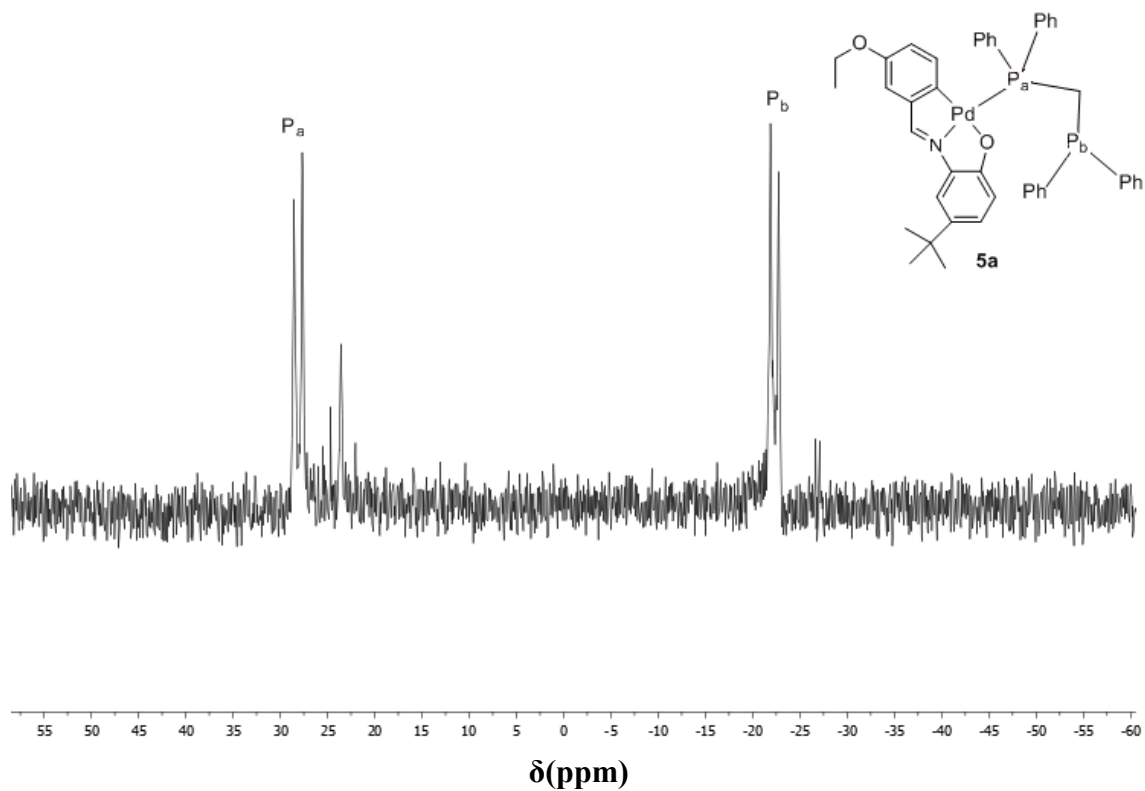
Los espectros de IR y RMN de  $^1H$ , corroboran de nuevo la tricoordinación del ligando al metal.



Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO de la fosfina **5a**.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  se observan dos dobletes correspondientes a los dos átomos de fósforo, químicamente no equivalentes, a 28.08 y -23.18 ppm para el fósforo coordinado al Pd y el fósforo libre, respectivamente, y acoplados entre sí [ $^2J(\text{P}_1\text{P}_2) = 106.76 \text{ Hz}$ ].



Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$  en DMSO de la fosfina terminal **5a**.

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

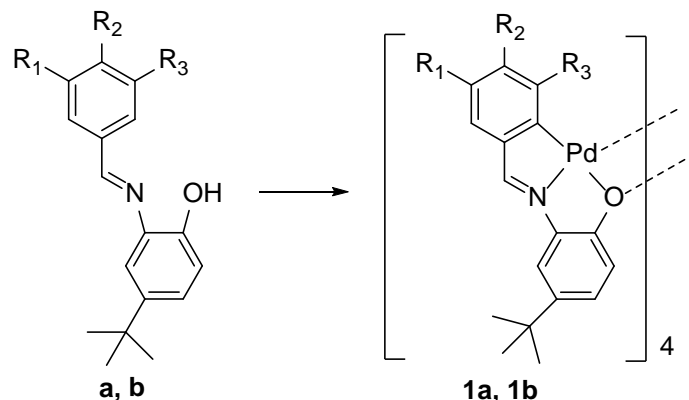


## **5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES**



## 5. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

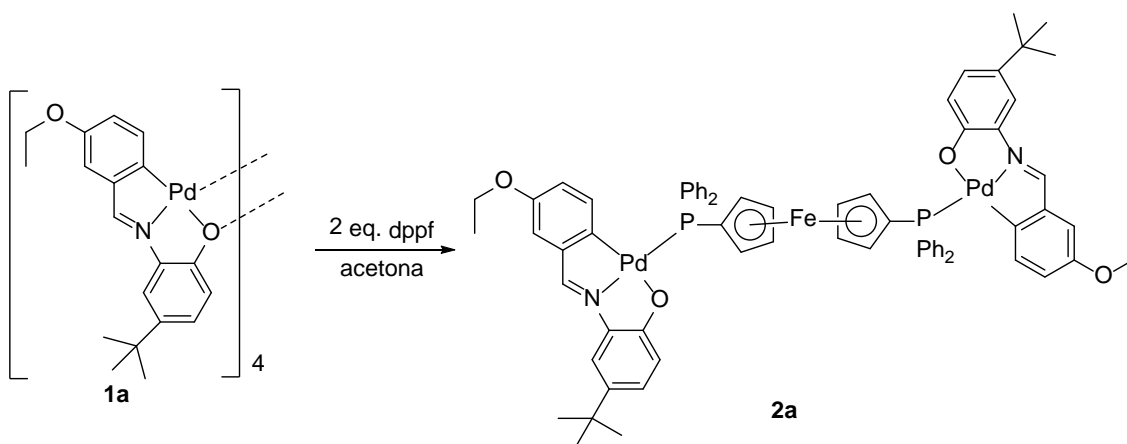
- Los ligandos base de Schiff **a** y **b** derivados de *orto*-aminofenoles, reaccionan con acetato de paladio(II) sufriendo una doble desprotonación y dando lugar a los complejos con estructura tetranuclear, **1a** y **1b**, en los que el ligando actúa como tridentado [C,N,O] uniéndose al átomo de paladio a través del carbono *orto*-C6 del anillo bencílico, del nitrógeno imínico y del oxígeno del grupo fenol. La cuarta posición de coordinación del átomo de paladio está ocupada por el oxígeno fenolato de otra unidad ciclometalada, que se encuentra actuando como bidentado puente en un tetrámero que contiene un anillo  $\text{Pd}_4\text{O}_4$  y en el que los ligandos ciclometalados se encuentran enfrentados dos a dos.



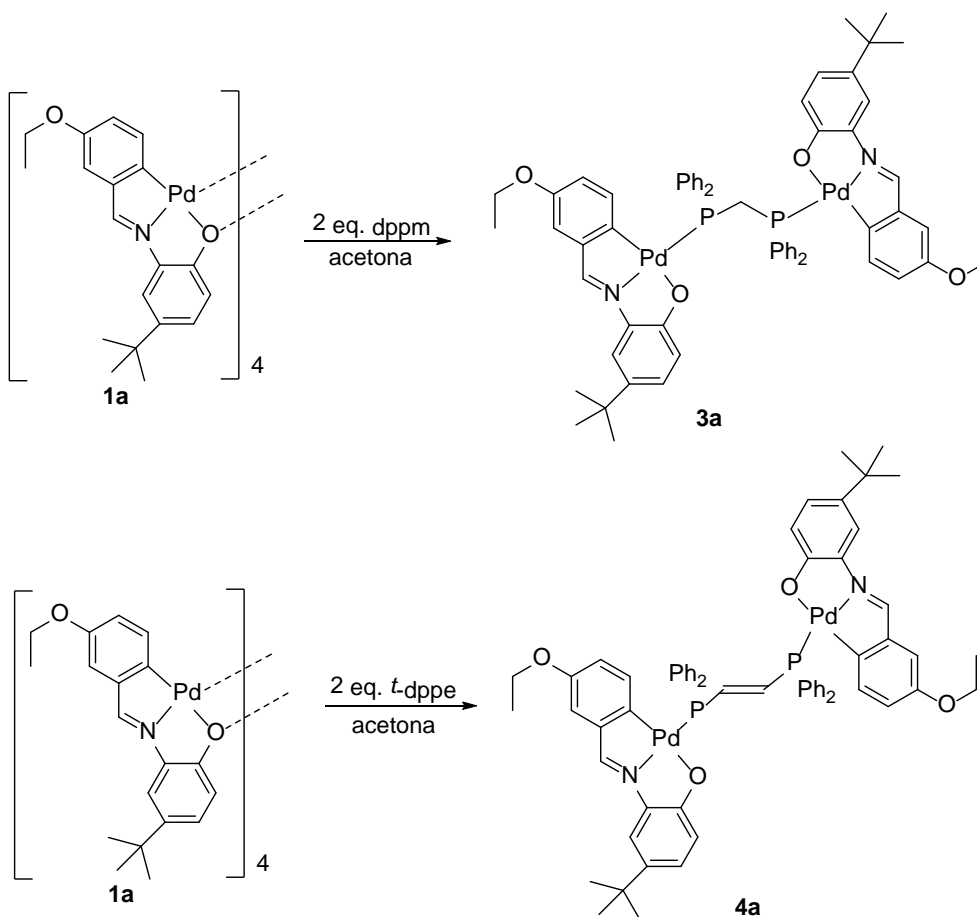
**a:**  $\text{R}_1=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{R}_2, \text{R}_3=\text{H}$

**b:**  $\text{R}_1, \text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{R}_2=\text{OH}$

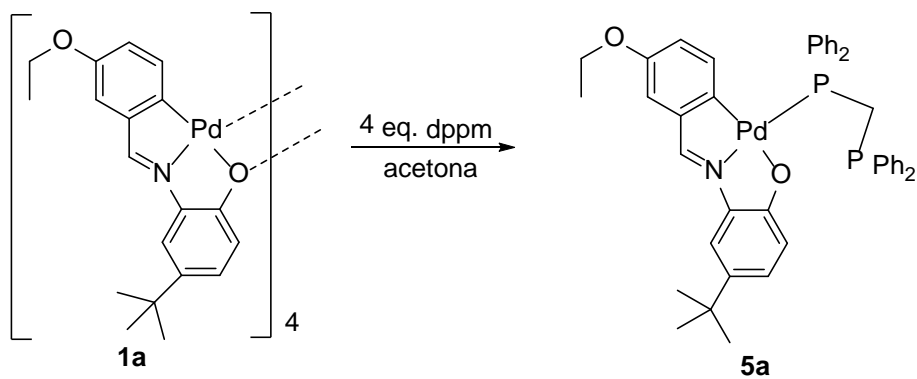
- La reacción del complejo ciclometalado **1a** con ligandos difosfina en relación molar compuesto ciclometalado:difosfina, 1:2, da lugar, tras la ruptura del enlace  $\text{Pd}-\text{O}_{\text{puente}}$ , a la obtención de los complejos dinucleares neutros **2a**, **3a** y **4a** en los cuales la difosfina actúa como ligando bidentado puente.



## RESULTADOS Y CONCLUSIONES



- La reacción del compuesto **1a** con la difosfina dppe en relación molar compuesto ciclometalado:fosfina, 1:4, provoca la ruptura del enlace Pd-Op<sub>uente</sub> dando lugar al complejo mononuclear **5a** en el que la difosfina actúa como ligando monodentado, coordinado al átomo de paladio a través de uno de sus átomos de fósforo en disposición *trans* al nitrógeno.



## **6. ABREVIATURAS**



## 6. ABREVIATURAS.

$\nu$	número de onda (en $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta$	desplazamiento químico (en ppm)
Ar.	argon
$^t\text{Bu}$	<i>tert</i> -butil
<i>ca.</i>	cerca
d (IR)	intensidad débil
d (RMN)	doblete
dd (RMN)	doblete de dobletes
FAB	bombardeo de átomos rápidos
g	gramos
Hz	Hertzio
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento (en Hz)
L	ligando
m	masa
mL	mililitros
mmol	milimol
m (IR)	intensidad media
m (RMN)	multiplete
m/z	masa/carga
MHz	megahertzio
ppm	partes por millón
q (RMN)	cuartete
Rto	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
s (RMN)	singlete
t (RMN)	triplete
TLC	cromatografía en capa fina
tol.	tolueno
<i>t</i>	trans